

SÉRIE A, N° 4212

N° D'ORDRE :

5063

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HERVÉ TOUSSAINT

1^{re} THÈSE. — ETUDE SUR LES RÉACTIONS DANS L'ÉTAT SOLIDE ENTRE
LE BIOXYDE MnO_2 OU LE SESQUIOXYDE Mn_2O_3 ET LES
OXYDES CaO , ZnO , MgO ou CdO .

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1964 devant la Commission d'Examen.

MM. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
AMIEL	} <i>Examineurs.</i>
FREYMANN	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1964

SÉRIE A, n° 4212

N° D'ORDRE :

5063

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HERVÉ TOUSSAINT

1^{re} THÈSE. — ETUDE SUR LES RÉACTIONS DANS L'ÉTAT SOLIDE ENTRE
LE BIOXYDE MnO_2 OU LE SESQUIOXYDE Mn_2O_3 ET LES
OXYDES CaO , ZnO , MgO OU CdO

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 Juin 1964 devant la Commission d'Examen

MM. CHRÉTIEN	<i>Président.</i>
AMIEL	} <i>Examineurs.</i>
FREYMANN	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, ÉDITEUR-IMPRIMEUR

55, Quai des Grands-Augustins. 55

1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
GRASSE	T	Évolution des Êtres organisés.	JOST	T	Physiologie comparée.
PREVOST	T	Chimie organique.	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
TEISSIER	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronaut.).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
MONNIER	T	Physiologie générale.	NORMANT	T	Chimie organique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	BENARD	T	Chimie minérale.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DRACH	T	Zoologie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
EPHRESSI	T	Génétique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparée.
RIVIÈRE	T	Géologie S. P. C. N. et Sédim.	EHRSMANN	T	Topologie algébrique.
GAUTHREY	T	Biologie végétale (P. C. B.).	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	PISOT	T	Technique mathématique de la Physique.
MORAND	T	Physique Enseignement.	ROCH	T	Géologie.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des Fluides.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T	Astronomie.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.	LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	RIZET	T	Génétique.
GALLIEN	T	Embryologie.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
EICHHORN	T	Botanique.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
M ^{le} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
THELLIER	T	Physique du Globe.	ATRAIN	T	Électrotechnique générale.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	M. LEVY	T	Physique théorique des Hautes Énergies (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des Nombres.	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
QUELET	T	Chimie organique.	PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	LÉDERER	T	Chimie biologique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématique (Agrégation).
JUNG	T	Pétrographie.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques II (E. N. S.).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	COTTE	T	Physique Électricité.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère.	LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
AMIEL	T	Chimie générale.	OLMER	T	Énergétique générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
J. P. MATHIEU	T	Physique Optique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
COUTEAUX	T	Cytologie.	BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	BROSSEL	T	Physique atomique.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.	BUSER	T	Physiologie comparée.



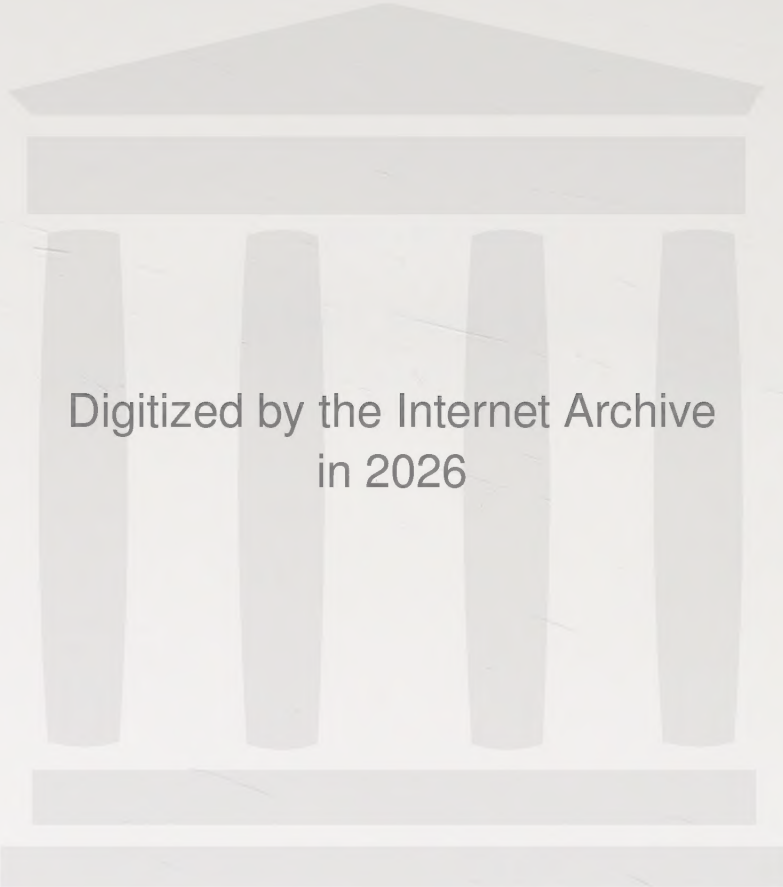
CAMUS.....	T	Physiologie végétale B. M. P. V.	HELLER.....	T	Physiologie végétale.
CASTAING.....	T	Physique II Thermod. Orsay.	TORTRAT.....	T	Calcul des Probabilités.
CURIEN.....	T	Minéralogie et Cristallographie.	CAILLEUX.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
MOYSE.....	T	Physiologie végétale (Orsay).	MAGNAN.....	T	Physique S. P. C. N.
NOIROT.....	T	Évolution des Êtres organisés.	DAUDEL.....	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
PANNETIER.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} FOURCROY.....		Biologie végétale S. P. C. N.
POSSOMPES.....	T	Zoologie.	M ^{me} CHOQUET- BRUHAT.....	T	Mécanique analytique et Méca- nique céleste.
PULLMANN.....	T	Chimie quantique.	M ^{lle} VEIL.....	T	Physiologie générale.
TEILLAC.....	T	Physique nucléaire et Radio- activité.	LWOFF.....	T	Microbiologie.
TONNELAT.....	T	Biologie physicochimique.	SIESTRUNCK.....	T	Mécanique physique et expéri- mentale.
VILLE.....	T	Économétrie.	LACOMBE.....	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
WILLEMART.....	T	Chimie (P. C. B.).	BROCHARD.....	T	Physique P. C. B. (Orsay).
DODE.....	T	Chimie (Orsay).	CABANNES.....	T	Mécanique générale.
FREYMAN.....	T	Recherches physiques.	LESEUR.....	T	Mathématiques I (Orsay).
GUINOCHE.....	T	Biologie vég. S. P. C. N. (Orsay).	MAZET.....	T	Mécanique générale (Orsay).
ROLLET.....	T	Chimie minérale.	CAIRE.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{lle} JOSIEN.....	T	Chimie S. P. C. N.	COMOLET C.....	T	Mécanique des fluides.
CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	CORABOEUF.....		Physiologie animale Orsay.
ARNOULT.....	T	Électronique (Orsay).	DELLOUE.....		Physique de l'exosphère.
CHAPELLE.....	T	Physique (Orsay).	GORENFIOT.....		Botanique II (Orsay).
DELANGE.....	T	Mathématiques I (Orsay).	HOULLON.....		Biologie animale P. C. B.
DENY.....	T	Mathématiques générales Orsay.	JULLIEN J.....		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.	MALGRANGE.....	T	Technique mathématique de la Physique (Orsay).
LUCAS G.....	T	Géologie.	OLIVIER.....		Anthropologie.
ALLARD.....	T	Chimie physique.	NOZERAN.....	T	Botanique II (Orsay).
BERTHELOT.....	T	Physique des particules fonda- mentales.	BLANC-LAPIERRE ..	T	Physique E. N. S. (Orsay).
BRICART.....	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.	CREVAUGEON.....	T	Botanique (Orsay).
M ^{me} ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.	KAHANE.....	T	Mathématiques (Orsay).
FRIEDEL.....	T	Physique des Solides (Orsay).	SAMUEL.....	T	Mathématiques E. N. S. féminines.
M. JULIA.....	T	Études des Moléculaires naturelles complexes.	KOURGANOFF.....	T	Astronomie (Orsay).
LENDER.....	T	Biologie animale S. P. C. N. (Orsay).	THIRY.....	T	Mécanique céleste.
MAGAT.....	T	Physicochimie des radioéléments.	ABELES.....		Physique S. P. S. C. N.
M ^{lle} QUINTIN.....	T	Électrochimie.	AMAT.....		Physique P. C. B.
MONOD.....	T	Chimie du métabolisme.	AUBOIN.....		Géologie.
BENOIT.....	T	Physiologie animale (Orsay).	M ^{me} BENOIT- GUEUTAL ..		Physique nucl. et radioactivité.
DE POSSEL.....	T	Analyse numérique.	BOUGIS.....		Biologie marine (Villefranche- sur-mer).
CHARLOT.....	T	Chimie analytique.	BRUHAT.....	T	Mathématiques M. P. C.
LEMÉE.....	T	Physiologie végétale B. M. P. V. (Orsay).	BRUNN.....	T	Géologie historique (Orsay).
GUÉRIN.....	T	Chimie M. P. C. (Orsay).	CHABBAL.....		Physique M. G. P. (Orsay).
CHATELET M.....	T	Chimie P. C. B.	DEHEUVELS.....	T	Mathématique propéd. (Orsay).
JEAN.....	T	Physique nucléaire Orsay.	D'ESPAGNAT.....		Physique théorique (Orsay).
MATTLER.....	T	Physique S. P. C. N.	FURON.....		Géologie S. P. C. N.
BERGERARD.....	T	Zoologie (Orsay).	M ^{me} GANS.....	T	Génétique.
BERTIN.....	T	Électronique (Orsay).	GENEVES.....		Biologie végétale P. C. B.
BOUSSIÈRES.....	T	Chimie des radioéléments (Orsay).	GUILBERT.....		Physique (C. U. S. Orléans).
M ^{me} COUTURE.....	T	Thermodynamique et Mécanique physique.	HUPE.....		Pétrographie.
ELLENBERGER.....	T	Géologie des grandes régions du Globe.	HOLLANDE.....	T	Biologie générale.
FRANC.....	T	Biologie animale P. C. B.	LIONS.....	T	Analyse numérique.
SCHNELL.....		Botanique tropicale (Orsay).	MAITTE.....		Chimie P. C. B.
STOLKOWSKI.....	T	Physiologie végétale.	MEYER.....		Physique propédeutique.
ACHER.....		Chimie biologique (Orsay).	NICOLAS.....		Géologie appliquée.
BAUDOIN.....		Biologie animale P. C. B.	PANGEL.....		Biologie générale.
BEAUMONT.....		Biologie animale S. P. C. N.	RAVIER.....		Pétrographie.
BLAMONT.....	T	Géophysique ionosphère.	ROSEAU.....	T	Mécanique théorique des Fluides.
BOURREAU.....		Botanique.	ROUBINE.....		Électronique.
CURIE D.....		Physique M. G. P.	SILBER.....	T	Chimie P. C. B.
DURAND-DELGA.....	T	Géologie.	UEBERSFELD.....	T	Électronique.
FREON.....	T	Chimie organique (Orsay).	YVON.....	T	Théories physiques.

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

A MON MAITRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552208_0048

A MES GRANDS-PARENTS

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Sorbonne sous la direction de M. le Professeur André Chrétien.

Je voudrais exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse reconnaissance. Sa bienveillante attention et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer m'ont été très précieux tout au long de ce travail.

M. le Professeur Amiel et M. le Professeur Freymann ont bien voulu me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse. Je les prie d'accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide qu'il m'a apportée pour l'exécution de ce travail.

Tous mes camarades du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Étude sur les réactions dans l'état solide entre le bioxyde MnO_2 ou le sesquioxyde Mn_2O_3 et les oxydes CaO , ZnO , MgO ou CdO ⁽¹⁾

par

Hervé TOUSSAINT,

Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne
(Professeur A. Chrétien).

INTRODUCTION.

Les réactions entre les oxydes métalliques constituent un domaine très vaste en raison de la variété des possibilités réactionnelles très sensibles aux conditions opératoires et de la diversité des produits formés : composés définis et solutions solides. La connaissance de ces réactions et celle des composés formés présentent un très grand intérêt. C'est là assurément le premier problème qui se pose dans ce domaine. Son étude approfondie est nécessaire pour aborder sérieusement celle de la nature des composés inter-oxydes : fonction, structure, propriétés.

Nous avons choisi le bioxyde de manganèse et quelques oxydes du type MO . On sait déjà que le premier engendre ainsi divers composés, mais les réactions correspondantes n'ont pas fait l'objet d'une étude satisfaisante. Il ne s'agit que d'essais qualitatifs.

Ce travail a mis en jeu avec MnO_2 : CaO , ZnO , MgO ou CdO .

Les quatre systèmes correspondants ont l'avantage de permettre une comparaison entre des éléments métalliques relativement analogues.

⁽¹⁾ Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Paris pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

Par ailleurs, la faible stabilité thermique de MnO_2 devait permettre d'étendre les possibilités réactionnelles dans les systèmes considérés. En fait, ce travail s'est étendu de lui-même et il a révélé la formation de composés inter-oxydes dérivant non seulement de MnO_2 mais de Mn_2O_3 , produit de la dissociation thermique du premier. Dans ces conditions, nous ne pouvions plus songer à fournir une étude particulière en vue de déterminer la nature des combinaisons mises en évidence.

GÉNÉRALITÉS.

Produits de départ.

Les oxydes de zinc et de magnésium sont des produits commerciaux. L'oxyde de calcium est préparé par pyrolyse à 900° du carbonate de calcium précipité, de pureté contrôlée. L'oxyde de cadmium est préparé par pyrolyse à 700° de l'oxyde hydraté commercial.

— Le bioxyde de manganèse utilisé est obtenu à partir du nitrate, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, par pyrolyse sous azote suivant Dubois [1]. Le résidu est un oxyde moins riche en oxygène que le bioxyde MnO_2 , à savoir $\text{MnO}_{1,93}$. On l'ajuste par ébullitions répétées avec NO_2H , suivies de plusieurs lavages à l'eau. Le produit, MnO_2 , est alors séché à l'étuve à 100° . Nous obtenons ainsi la variété β de MnO_2 , quadratique du type rutile, dénommée pyrolusite, au degré de cristallinité élevé; paramètres : $a = 4,40 \text{ \AA}$, $c = 2,78 \text{ \AA}$. Mn^{IV} se trouve au centre des sites octaédriques, dont il occupe la moitié.

La variété γ de MnO_2 a été préparée aussi : ébullition dans HCl 5 % pendant 2 h du sesquioxyde Mn_2O_3 en présence de cations Ca^{++} . Mise en évidence par Glemser en 1939, elle a été bien étudiée par Feitknecht et Marti [2] : structure hexagonale avec $a = 5,56 \text{ \AA}$, $c = 4,12 \text{ \AA}$, pour une maille de volume double de celui de la maille de $\text{MnO}_2\beta$ décrite par Dubois. Une étude plus récente rapproche $\text{MnO}_2\gamma$ de la ramsdellite (A. B. Bystrom) [3]; paramètres : $a = 4,53 \text{ \AA}$, $b = 9,27 \text{ \AA}$, $c = 2,87 \text{ \AA}$, pour une maille orthorhombique. Mn^{IV} est au centre de sites octaédriques.

L'analyse radiocristallographique nous a montré que cette variété chauffée à 350° se transformait en $\text{MnO}_2\beta$. Il y a donc un réarrangement et une diminution de volume. Cette transformation s'opère à basse température. Nous avons ainsi obtenu les mêmes résultats dans notre étude, en partant de l'une ou l'autre variété.

— Le sesquioxyde Mn_2O_3 a été obtenu dans ce travail par deux méthodes différentes :

— Addition d'ammoniaque à une solution de sulfate de manganèse en présence d'eau oxygénée; lavage puis séchage sous vide à 250° pendant 72 h du précipité MnOOH (Dubois).

— Chauffage sous vide à 500° pendant 72 h de la variété γ du MnO_2 (Dubois) [1].

Méthodes d'analyse.

I. *Analyse chimique.* — Nous avons procédé par titrage complexométrique au moyen de l'EDTA ou complexon III. Cette méthode donne des résultats précis : environ 1 % près, généralement par excès.

D'autre part, nous avons été conduit à mettre au point ou à utiliser des méthodes de séparation des différents éléments en présence. Nous en traiterons dans les chapitres suivants.

II. *Détermination de la stœchiométrie des composés obtenus.* — Ces composés ont pour formule générale $\text{M}_{11}\text{MnO}_{(1+x)}$. Seul O_x est capable de libérer le chlore de HCl , ce qui permet de déterminer x .

Environ 500 mg de la substance à étudier sont dissous dans HCl dilué. Un courant d'azote entraîne le chlore libéré dans une solution d'iodeure de potassium, où il est alors dosé par une volumétrie classique au thio-sulfate en présence de thiodène. Il faut prendre des précautions au cours du dosage, pour éviter toute oxydation parasite de I^- , tant par l'air que par l'oxygène dissous. Pour cela il faut balayer longuement le réacteur et l'absorbeur par un courant d'azote désoxygéné.

La précision ainsi obtenue peut être grande. Il suffit pour cela d'opérer sur une quantité de mélange telle que la non-stœchiométrie, si faible soit elle, se traduise par une quantité notable de manganèse trivalent, donc d'iode manquant.

III. *Analyse radiocristallographique.* — Les diagrammes de poudre ont été obtenus avec anticathode de cuivre, montage Seeman-Bohlin symétrique, par transmission avec monochromateur. Les composés obtenus sont bien cristallisés : les diagrammes de poudre sont nets.

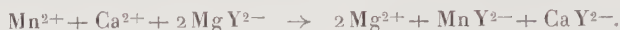
I. — ÉTUDE DES SYSTÈMES Mn_2O_3 - CaO ET MnO_2 - CaO .

Analyse chimique.

Le manganèse et le calcium sont dosés au moyen du sel disodique de l'éthylène diamine tétraacétique ou complexon III (EDTA), en présence d'indicateurs colorés, dont le changement de coloration indique le point équivalent. Les deux ions sont déterminés sur deux prises de la même solution obtenue par attaque nitrique et eau oxygénée du produit de la réaction :

- sur l'une des prises, les deux ions sont dosés globalement;
- sur l'autre, on dose le calcium seul, le manganèse étant obtenu par différence.

a. Dosage global. — A la solution faiblement acide, on ajoute quelques cristaux d'acide ascorbique pour empêcher l'oxydation du manganèse et une quantité de complexonate de magnésium au moins équivalente au manganèse et au calcium. Un titrage par l'EDTA donne la quantité de magnésium libéré par la réaction



Le noir d'ériochrome T est le colorant utilisé. A pH 10, ce dernier donne un complexe coloré — rouge bordeaux — avec le magnésium (G. Schwarzenbach et W. Biedermann) [4].

b. Dosage du calcium. — Dans la seconde prise, le manganèse étant complexé par la triéthanolamine, le calcium est obtenu par titrage direct en utilisant le thymolphthalexon comme indicateur coloré (J. Körbl et R. Pribil) [5]. Le manganèse est obtenu par différence.

1. Système Mn_2O_3 -CaO.

Zhuzavelev [6] suppose l'existence d'un composé stœchiométrique obtenu en chauffant à 1000° un mélange MnO_2 -CaO dans la proportion molaire 1-3. D'après des observations faites au microscope, il établit l'existence de quelques composés binaires, le plus probable étant $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_6$.

L'étude de ce système ne nous a pas permis de mettre cette phase en évidence. Par contre, les analyses chimique et radiocristallographique manifestent deux composés nouveaux : CaMn_2O_4 et CaMn_4O_7 .

Nous allons étudier successivement les facteurs régissant les réactions à l'état solide entre Mn_2O_3 et CaO : proportions, température, temps.

A. Influence de la concentration en Mn_2O_3 . — Les expériences suivantes ont été effectuées à 800° pendant 16 h (tableau I).

TABLEAU I.

Rapport $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	Mn_2O_3	CaO	Mn_2O_3	CaMn_2O_4	CaMn_4O_7
1/3	—	F	—	F	—
1/2	—	f	—	F	—
1	—	—	—	TF	—
2	f	—	f	m	f
3	f+	—	f	m	f+

Une phase nouvelle CaMn_2O_4 apparaît pour un mélange initial équimoléculaire. A partir de mélanges dont le rapport $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} > 1$, CaMn_2O_4 coexiste avec une autre phase nouvelle CaMn_4O_7 . En augmentant la

teneur en Mn_2O_3 , la phase CaMn_2O_4 diminue progressivement, tandis que la phase CaMn_4O_7 augmente.

B. Influence de la température. — Le tableau II donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus pour un rapport moléculaire $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 2$, la durée de chauffage étant toujours de 16 h.

TABLEAU II.

Température (°C).	Mn_2O_3 .	Mn_3O_4 .	CaMn_2O_4 .	CaMn_4O_7 .
800	f	f	m	f
900	—	f	f+	TF
1000	—	f—	f+	F
1100	—	F	F	f=

Pour ces mélanges, le rendement en CaMn_4O_7 est élevé entre 900 et 1000°; simultanément la phase CaMn_2O_4 diminue. Pour une température supérieure à 1000°, la phase CaMn_4O_7 se décompose, donnant CaMn_2O_4 avec mise en liberté de Mn_3O_4 .

C. Influence du temps de chauffage. — Nous avons observé qu'une durée de chauffage de 16 h à 800° permet d'obtenir CaMn_2O_4 en phase pure. L'augmentation de la durée n'apporte pas de modification. Pour une durée inférieure à 16 h, la réaction est incomplète.

L'influence de la durée de chauffage sur la formation de CaMn_4O_7 est semblable à celle de la température : formation de la phase, puis décomposition en CaMn_2O_4 et Mn_3O_4 .

Le tableau III donne les résultats de l'analyse radiocristallographique pour un rapport $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 2$, la température étant de 900°.

TABLEAU III.

Durée de chauffage (h).	Mn_3O_4 .	CaMn_2O_4 .	CaMn_4O_7 .
16	f	f+	F
24	—	f	F
48	f	f+	F
96	f+	m	m

La phase CaMn_4O_7 est donc difficile à obtenir pure; elle n'a pas été isolée. CaMn_2O_4 l'accompagne toujours.

SYMÉTRIE CRISTALLINE.

1^0 CaMn_2O_4 . — Cette phase donne un spectre dont les raies s'accordent avec une symétrie quadratique : $a = 5,76 \text{ \AA}$, $c = 9,20 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,59$. Le tableau IV donne la position des raies et leurs intensités.

TABLEAU IV.

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$\frac{I}{I_0}$	$hkl.$	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$\frac{I}{I_0}$	$hkl.$
4,82	4,87	f+	101	2,05	2,037	F	220
3,45	3,58	f+	102	1,875	1,879	f-	301
3	3,044	m	112	1,81	1,821	f-	310
2,86	2,88	m+	200	1,62	1,625	m	303
2,69	2,699	F	103	1,604	1,597	m	230
2,58	2,575	m	120	1,586	1,574	f+	231
2,49	2,48	m	121	1,567	1,564	m+	133
2,29	2,291	m+	004	1,491	1,491	F	232
2,22	2,245	F	122	1,471	1,476	F	106
2,16	2,129	m	104	1,356	1,357	f+	330
				1,347	1,349	f+	206

2° CaMn_4O_7 . — La symétrie cristalline n'a pu être déterminée. Le tableau V donne les distances interréticulaires de cette phase ainsi que l'intensité relative des raies.

TABLEAU V.

$d_{\text{mes.}}$	Intensités relatives.	$d_{\text{mes.}}$	Intensités relatives.
2,86.....	f	1,84.....	F
2,70.....	f	1,667.....	f+
2,62.....	F	1,507.....	F
2,595.....	F	1,499.....	m
2,372.....	f	1,296.....	f
1,972.....	f-	1,284.....	f

2. Système MnO_2 - CaO .

La connaissance des combinaisons entre le bioxyde de manganèse et la chaux n'a pratiquement pas progressé depuis une cinquantaine d'années, aussi bien pour l'identification des composés fournis, que pour leurs conditions d'élaboration. Voici l'essentiel des travaux effectués dans ce système :

— Risler [7] met en évidence un composé de formule $\text{CaMn}_5\text{O}_{11}$, par chauffage au « rouge » d'un mélange de permanganate de potassium et de chlorure de calcium en excès.

— Rousseau [8], à partir d'un mélange de chlorure de manganèse et d'oxychlorure de calcium chauffé au « rouge vif », obtient une couronne de cristaux de CaMn_2O_5 . Ces cristaux, détachés des parois du creuset, se transforment au sein du fondant en CaMn_2O_4 . Une étude ultérieure [9], à partir des chlorures, par fusion dans un creuset ouvert, le conduit à Ca_2MnO_4 , CaMn_2O_5 et CaMn_3O_7 .

— Dufau reprend les travaux de Rousseau et obtient ce qu'il appelle des « polymanganites ». Il utilise un four électrique en chaux, le manganèse ou l'oxyde de manganèse étant contenu dans un creuset en charbon. L'action calorifique d'un arc volatilise le manganèse, dont la vapeur vient en contact de la chaux fondante. Après une séparation mécanique des cristaux, il obtient $CaMn_3O_{11}$ au « rouge », $CaMn_3O_7$ à 800° , $CaMn_2O_5$ de 800 à 1000° , $CaMnO_3$ de 1000 à 1100° , Ca_2MnO_4 et Ca_3MnO_5 au « rouge orange » [10].

Plus récemment, deux phases cristallines ont été identifiées :

— $CaMnO_3$ (E. O. Wollam et W. C. Kœhler) [11] est obtenu à partir des carbonates ou hydroxydes de calcium et de manganèse mélangés dans l'éthanol, puis séchés à 100° et enfin chauffés à 900 - 1000° à l'air. Les produits obtenus sont alors broyés, pastillés et chauffés entre 1100 et 1400° dans un courant d'oxygène.

— Ca_2MnO_4 , préparé par Ruddlesden et Popper [12] par grillage des carbonates.

Notre but a été d'étudier les composés produits par action directe du bioxyde de manganèse sur l'oxyde de calcium. Les nombreuses expériences faites nous ont donné trois phases cristallines : Ca_2MnO_4 , $CaMnO_3$ et $CaMn_3O_7$. Ces trois phases peuvent coexister, en proportions variables. Elles peuvent aussi se trouver séparées [24].

Nous avons étudié le mode d'obtention des trois phases, les réactions qui les produisent, le degré d'oxydation du manganèse et la stabilité thermique. Nous avons ensuite établi l'existence de réactions entre ces phases d'une part et les constituants initiaux d'autre part. Notre étude a été complétée par quelques mesures magnétiques.

A. ÉTUDE PAR SYNTHÈSE DIRECTE.

Le mode opératoire utilisé est celui décrit précédemment : réaction entre les deux oxydes en ampoules de silice scellées sous vide. Le tableau VI indique les principaux résultats de l'analyse radio-

TABLEAU VI.

Rapport $\frac{MnO_2}{CaO}$	Conditions expérimentales.	CaO .	MnO_2 .	Mn_2O_3 .	$CaMnO_3$.	Ca_2MnO_4 .	$CaMn_3O_7$.
1/3	6 h à 800°	m	—	—	—	F	—
1/2	6 » 800	—	—	—	—	TF	—
1	6 » 600	m	f ⁺	m ⁺	—	—	—
1	16 » 700	—	—	f	—	F	—
1	16 » 800	—	—	—	TF	f [—]	—
1	48 » 800	—	—	—	—	F	f
2	48 » 800	—	—	—	m	—	F
3	48 » 800	—	—	—	f [—]	—	TF
4	18 » 800	—	—	m	—	—	TF

cristallographique des produits obtenus en faisant varier le rapport moléculaire $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}}$, la température et le temps de chauffage.

Les conclusions suivantes s'en déduisent :

— Une expérience de 6 h à 600° montre qu'aucun composé ne se forme au-dessous de la température de dissociation du bioxyde de manganèse. Cela est valable pour tous les rapports moléculaires $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}}$ étudiés.

— La phase Ca_2MnO_4 est obtenue pure en 6 h de chauffage à 800°, à partir d'un mélange de rapport moléculaire $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}}$ égal à 1/2. Si ce rapport diminue, aucune modification n'apparaît dans la nature des phases en présence : la chaux accompagne Ca_2MnO_4 en quantité plus ou moins importante. Si au contraire il croît, un excès de MnO_2 entraîne peu à peu la disparition de Ca_2MnO_4 .

— Les phases CaMnO_3 et CaMn_3O_7 apparaissent à peu près pures, respectivement pour des durées de chauffage de 16 et 48 h à 800°. La première est accompagnée de Ca_2MnO_4 et la seconde de CaMnO_3 en phase très faible.

— Pour des rapports moléculaires plus grands que 3, seule la phase CaMn_3O_7 apparaît, accompagnée de Mn_2O_3 .

B. ÉTUDE DU MÉCANISME DE RÉACTION.

a. Ca_2MnO_4 .

La formation de cette phase a été suivie par analyses chimique et radiocristallographique, le produit de la réaction étant trempé dans

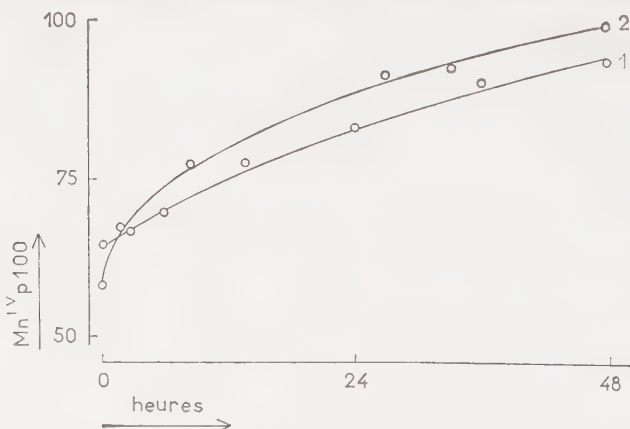


Fig. 1. — Variation du pourcentage de Mn^{IV} dans le produit après réaction en fonction du temps : (1) à 650°, (2) à 800°. Mélange initial : $2\text{CaO} + \text{MnO}_2$.

un mélange eau-glace. Une mesure du pourcentage de Mn^{IV} , par dosage de l'oxygène actif, complète cette étude effectuée à deux températures : 650 et 800°.

1. $T = 650^\circ$. — La formation de Ca_2MnO_4 peut être constatée après 5 mn de chauffage, l'ampoule contenant le mélange étant portée brusquement de 20° à la température du four à réaction. Cette phase apparaît en quantité peu importante, la réaction n'étant pas achevée en 48 h.

La courbe 1 (*fig. 1*), représentant le pourcentage de Mn^{IV} dans le produit après réaction en fonction du temps, montre que ce pourcentage — qui est de 66 % pour 5 mn de chauffage — reste pratiquement constant jusqu'à 4 h, pour croître lentement et atteindre 92 % en 48 h.

2. $T = 800^\circ$. — Les résultats de l'analyse radiocristallographique sont groupés dans le tableau VII :

TABLEAU VII.

Temps.	Ca_2MnO_4 .	Mn_2O_3 .	Ca O.	$\text{Mn}^{\text{IV}}(\%)$.
5 mn.....	m	F	m	58
6 h.....	F	—	f	76
14 ».....	F	—	—	85
48 ».....	TF	—	—	98

La formation de la combinaison entre le bioxyde de manganèse et la chaux procède donc vraisemblablement en deux temps :

— dissociation du bioxyde de manganèse avec formation du sesquioxyde et libération d'oxygène;

— réaction des produits de dissociation sur la chaux :



La première réaction est plus rapide que la seconde : Mn_2O_3 apparaît en quantité importante entre 5 mn et 6 h de chauffage. Le tube de silice scellé contenant le mélange peut même éclater, si ce dernier est en quantité suffisante.

Nous avons étudié successivement ces deux réactions :

a. La figure 2, représentant la variation du pourcentage de Mn^{IV} présent dans le mélange après 15 mn de chauffage en fonction de la température, montre que la pyrolyse du bioxyde commence dès 500°; elle se poursuit jusqu'à 800°, température à laquelle 60 % de MnO_2 reste dans le mélange. La décroissance du pourcentage de Mn^{IV} est faible entre 650 et 800° : à une variation de 150° correspond un abaissement de 6 %. Cela s'explique par la formation de Ca_2MnO_4 , qui apparaît pour un chauffage de 5 mn à 650°.

A 800° , ce pourcentage (courbe 2, *fig. 1*) croît rapidement jusqu'à une durée de 14 h, puis lentement ensuite, pour atteindre 98 % après 48 h. Cela correspond à la formation de Ca_2MnO_4 , puis à une absorption d'oxygène pour arriver au composé stœchiométrique.

b. Le tableau VII montre qu'en aucun cas nous n'avons obtenu à partir de MnO_2 et, dans les conditions précédentes, de composés entre Mn_2O_3 et CaO . Un tel composé, CaMn_2O_4 par exemple, pouvait

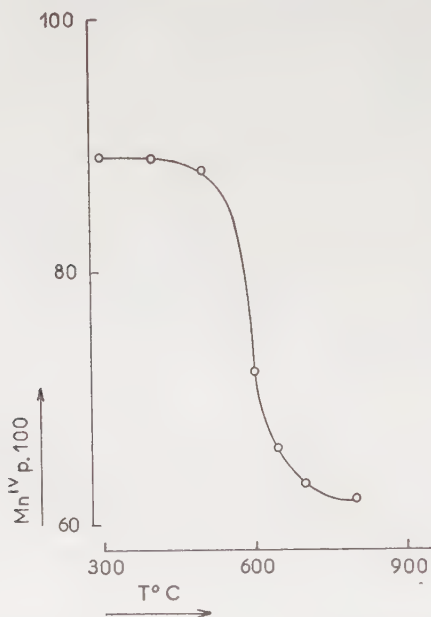


Fig. 2. — Variation du pourcentage de Mn^{IV} dans le mélange après 15 mn de chauffage en fonction de la température. Mélange initial : $2\text{CaO} + \text{MnO}_2$.

pourtant se concevoir comme un intermédiaire conduisant à Ca_2MnO_4 par fixation d'oxygène et combinaison à la chaux en excès.

Cela nous a conduit à étudier la synthèse indirecte de Ca_2MnO_4 à partir du sesquioxyde Mn_2O_3 et de la phase CaMn_2O_4 .

1° L'ampoule utilisée possède une boule à chaque extrémité, avec une étroite communication entre elles. Le sesquioxyde Mn_2O_3 en présence de CaO , dans le rapport moléculaire 1/4, et le bioxyde de manganèse, qui libère de l'oxygène dès 500° , se trouvent ainsi séparés. Après chauffage à 800° pendant 6 h, Ca_2MnO_4 est présent et CaMn_2O_4 est absent. Un chauffage de 16 h est nécessaire pour obtenir Ca_2MnO_4 pur.

La vitesse de réaction est inférieure à celle observée lors de la synthèse directe. On peut l'expliquer en considérant que le milieu réactionnel

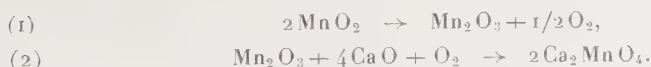
est différent de celui obtenu à partir d'un mélange de MnO_2 et de CaO , pour lequel l'oxygène provenant de MnO_2 se trouve au sein des corps réagissants. En partant de Mn_2O_3 , au contraire, l'oxygène provient du milieu extérieur. La couche superficielle réagit d'abord, puis l'oxygène pénétrant difficilement dans la pastille, la réaction se poursuit plus lentement vers le centre. Une analyse radiocristallographique du produit obtenu en grattant superficiellement la pastille permet d'observer la phase Ca_2MnO_4 seule dans la couche externe, alors que le centre ne présente qu'un début de réaction.

2° D'autres expériences de ce type ont été faites en partant directement de CaMn_2O_4 accompagné de CaO , en atmosphère d'oxygène. On observe, après un chauffage de 6 h à 800° , une variation de masse des deux compartiments et un changement de la nature des phases. Un mélange initial de composition $\text{CaMn}_2\text{O}_4 + 3 \text{CaO}$ donne les résultats suivants :

	$\text{Ca Mn}_2\text{O}_4 + 3 \text{Ca O.}$	$\text{Mn O}_2.$
Masse initiale (mg).....	1528	870
» finale (mg).....	1581	790
Variation (mg).....	+ 53	— 80
Analyse radiocristallographique du produit final...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{Mn O}_4 \text{ (F)} \\ \text{Ca O (f)} \\ \text{Ca Mn}_2\text{O}_4 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ \text{Mn}_2\text{O}_3 \\ - \end{array} \right.$

Cette réaction est incomplète. La même expérience, répétée avec une durée de chauffage de 16 h, amène la disparition complète de CaMn_2O_4 et corrélativement l'apparition de CaMnO_3 . L'analyse radiocristallographique (tableau VII) montrant l'absence de ces deux phases, aussi bien pour 6 h que pour 16 h, on peut supposer, comme précédemment, que CaMn_2O_4 n'est pas un composé intermédiaire.

Ces résultats confirment l'intervention d'une réaction entre deux solides Mn_2O_3 et CaO et un gaz O_2 . La formation de Ca_2MnO_4 semble donc être conforme au schéma suivant :



Remarque. — Le degré d'oxydation moyen du manganèse de Ca_2MnO_4 préparé suivant la réaction (2) est de 3,91 pour un chauffage de 48 h à 800° , il s'élève à 3,98 en partant de MnO_2 dans les mêmes conditions expérimentales.

b. CaMnO_3 .

La réaction a été suivie à 650 et 800° en procédant par trempe.

1. $T = 650^\circ$. — CaMnO_3 n'apparaît qu'en traces après 48 h. En même temps apparaissent Ca_2MnO_4 et Mn_2O_3 , tous deux en phase moyenne.

Bien qu'encore important, le rendement de la réaction en Ca_2MnO_4 a diminué. Une plus grande dispersion des molécules de CaO , due à l'excès de MnO_2 , empêche cette phase de se former facilement. Pour un rapport équimoléculaire, après 2 h de chauffage, l'analyse donne : CaO(m) , $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{F})$, $\text{Ca}_2\text{MnO}_4(\text{f}^-)$ et $\text{CaMnO}_3(\text{f}^-)$.

La présence du sesquioxyde Mn_2O_3 , qui n'a pas encore réagi, explique un pourcentage de Mn^{IV} moins élevé. La courbe 1 de la figure 3 montre que ce pourcentage, de 60 % après 5 mn, ne dépasse pas 62 % en 48 h.

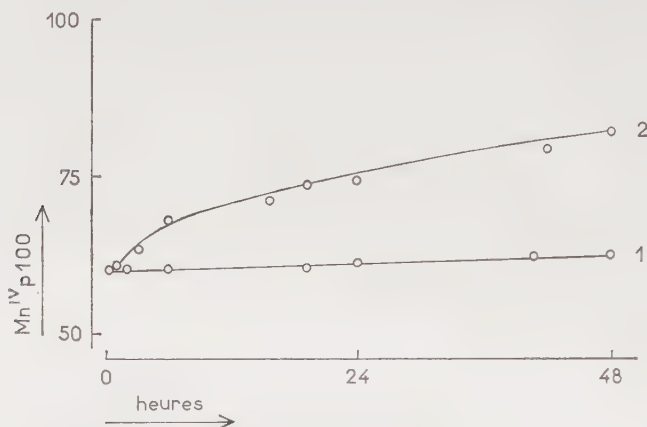


Fig. 3. — Variation du pourcentage de Mn^{IV} dans le produit après réaction en fonction du temps : (1) à 650°, (2) à 800°. Mélange initial : $\text{CaO} + \text{MnO}_2$.

2. $T = 800^\circ$. — Le tableau VIII donne les résultats de l'analyse radiocristallographique pour le rapport moléculaire $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}} = 1$.

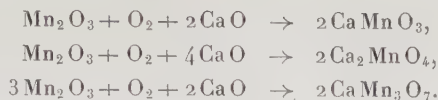
TABLEAU VIII.

	Temps.						
	5 mn.	1 h.	6 h.	10 h.	16 h.	24 h.	48 h.
CaMnO_3	—	—	f+	m	F	—	—
Ca_2MnO_4	—	f+	m	F	f	F	F
CaMn_3O_7	—	—	f+	f	—	f	f
Mn_2O_3	F	F	m	—	—	—	—
CaO	F	f	f=	—	—	—	—

Ces résultats permettent de distinguer quatre étapes :

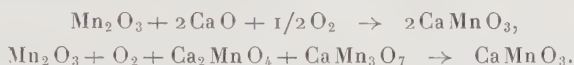
— $0 \leq t \leq 1$ h : Seule la phase Ca_2MnO_4 commence à se former; elle se trouve accompagnée de Mn_2O_3 et de CaO en quantités importantes. CaMnO_3 n'apparaît pas à l'analyse radiocristallographique.

— $1 \text{ h} < t \leq 10 \text{ h}$: CaMnO_3 apparaît, accompagné de Ca_2MnO_4 et de CaMn_3O_7 , la présence de ce dernier étant due à l'appauvrissement du mélange en CaO . L'absence de MnO_2 libre nous conduit à penser que trois réactions entre Mn_2O_3 , CaO et l'oxygène ambiant ont lieu simultanément :



A cet intervalle de temps correspond (courbe 2, *fig. 3*) un accroissement sensible du pourcentage de Mn^{IV} dans le mélange : $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 10 \%$.

— $10 \text{ h} < t \leq 16 \text{ h}$: La courbe 2 de la figure 3 montre un changement de pente pour $t = 16 \text{ h}$. Ce changement correspond à la disparition du sesquioxyde Mn_2O_3 qui a réagi, d'une part avec la chaux non combinée, d'autre part avec les phases Ca_2MnO_4 et CaMn_3O_7 déjà formées :



— $t > 16 \text{ h}$: Si la durée de chauffage est importante, CaMnO_3 subit une décomposition qui est totale en 24 h . Seuls CaMn_3O_7 en phase faible et Ca_2MnO_4 en phase forte restent en présence.

La courbe de variation du pourcentage de Mn^{IV} ne montre pas d'accident : la phase Ca_2MnO_4 absorbe l'oxygène ambiant pour donner un composé stœchiométrique. On se trouve dans le cas de l'étude de cette phase.

Une élévation de température modifie la nature des phases en présence. Le tableau IX donne le résultat de quelques expériences, le rapport $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}}$ étant toujours égal à l'unité :

TABLEAU IX.

Conditions expérimentales.	Mn_2O_3 .	CaO .	CaMnO_3 .	Ca_2MnO_4 .	CaMn_3O_7 .
3 h à 900°	f	f	m	m	F
24 » 900°	f	—	m	F	—
6 » 1000°	—	—	F	F	m
24 » 1000°	f	—	F	F	—

CaMnO_3 est obtenu en quantité importante pour des durées de chauffage relativement courtes. CaMn_3O_7 disparaît pour une durée supérieure à 24 h . Si le mélange est chauffé 48 h à 1000° , CaMnO_3 se décompose en Mn_2O_3 et en Ca_2MnO_4 .

— Les tableaux VIII et IX montrent que, bien qu'aucun composé entre Mn_2O_3 et CaO n'ait été décelé au cours de cette étude, le sesquioxyde

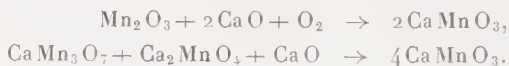
de manganèse joue un rôle important. Il en est de même des phases Ca_2MnO_4 et CaMn_3O_7 . Nous allons donc préparer la phase CaMnO_3 par synthèse indirecte :

a. Comme dans le cas précédent, on utilise dans une même ampoule deux boules séparées par un passage étroit. Un mélange $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}$ donne après 6 h de chauffage à 800° , en atmosphère d'oxygène : CaO(f) , $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{F})$ et $\text{Ca}_2\text{MnO}_4(\text{m})$. On note l'absence de CaMnO_3 qui apparaît en phase moyenne lors de la synthèse directe à partir de MnO_2 pour la même durée de chauffage. Ce retard peut s'expliquer, comme lors de la formation de Ca_2MnO_4 , par une différence du milieu réactionnel : formation rapide d'une couche superficielle de Ca_2MnO_4 et difficulté pour l'oxygène de pénétrer dans la pastille. La même expérience pour une durée de 16 h montre l'apparition de CaMnO_3 et la disparition de la chaux en excès. On ne décèle pas CaMn_2O_4 par diffraction X.

b. Toutes ces expériences montrent que la phase Ca_2MnO_4 , de vitesse de formation plus grande que celle de CaMnO_3 , apparaît en quantité importante. D'autres réactions entre les phases formées doivent donc intervenir pour justifier la valeur élevée du rendement de la formation de CaMnO_3 entre 12 et 18 h et, corrélativement, la diminution en intensité de Ca_2MnO_4 :

Un mélange équimoléculaire de Ca_2MnO_4 , CaMn_3O_7 et CaO conduit à la formation du composé CaMnO_3 pour 16 h de chauffage à 800° . Le mélange résiduel a la composition : $\text{Ca}_2\text{MnO}_4(\text{m})$, $\text{CaMn}_3\text{O}_7(\text{f}^-)$ et $\text{CaMnO}_3(\text{F})$. Cela justifie la disparition de CaMn_3O_7 et la diminution de Ca_2MnO_4 entre 12 et 18 h de chauffage comme l'indique le tableau VIII. Ces phases réapparaissent au-delà de 20 h par décomposition de CaMnO_3 .

En conclusion, CaMnO_3 semble résulter de deux réactions que nous pouvons écrire :



Ca_2MnO_4 et Mn_2O_3 jouent un rôle prépondérant dans la formation de CaMnO_3 . L'action de Mn_2O_3 sur CaO pour donner CaMnO_3 explique la variation importante du pourcentage de Mn^{IV} dans le produit formé selon le mode de préparation et le refroidissement comme nous le verrons ultérieurement.

c. CaMn_3O_7 .

La formation de ce composé a été suivie à 800° . Le tableau X donne les résultats de l'analyse radiocristallographique pour des mélanges dont le rapport moléculaire $\frac{\text{MnO}_2}{\text{CaO}}$ est égal à 3.

TABLEAU X.

Temps (h).	Ca O.	Mn_2O_3 .	$\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$.	Ca Mn O_3 .
1.....	m	F	—	f+
6.....	f+	F	f	f
48.....	—	—	TF	f—

L'excès de manganèse favorise la formation de Ca Mn O_3 , qui apparaît en phase moyenne au bout de 1 h, $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ n'étant pas décelable sur les spectres de diffraction X. La prolongation de l'expérience va favoriser la formation de $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$, la proportion de Ca Mn O_3 diminuant corrélativement. On est ainsi conduit à envisager l'action de Ca Mn O_3 sur le sesquioxyde Mn_2O_3 . D'autre part, l'apparition de Mn_2O_3 en quantité importante permet de penser que la réaction est du même type que lors de la formation de $\text{Ca}_2\text{Mn O}_3$ et de Ca Mn O_3 , à savoir : $6\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{Ca O} + \text{O}_2$.

Ces deux étapes intermédiaires ont été étudiées en ampoule de silice suivant le procédé décrit précédemment : Un mélange de Ca Mn O_3 et de Mn_2O_3 est chauffé 48 h en atmosphère d'oxygène. On observe une variation de masse des deux constituants et la formation de $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$: Mn_2O_3 (f), Ca Mn O_3 (f) et $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ (F). La réaction est incomplète en 48 h, ce qui expliquerait la présence de Ca Mn O_3 en phase très faible qu'on observe lors de la synthèse directe de $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ (tableau X).

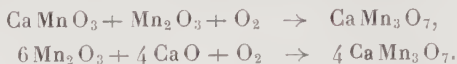
Une autre série d'expériences part de Mn_2O_3 et étudie la formation de $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ en faisant varier le rapport moléculaire $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{Ca O}}$, sous atmosphère d'oxygène. Le tableau XI qui donne les résultats de quelques expériences, montre que la synthèse indirecte de $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ est relativement aisée dans ces conditions. Cette phase apparaît pour des durées de chauffage relativement courtes.

TABLEAU XI.

Rapport $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{Ca O}}$.	Conditions expérimentales.	Mn_2O_3 .	$\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$.	$\text{Ca}_2\text{Mn O}_3$.	Ca Mn O_3 .
1.....	6 h à 800°	—	m	f	f
1.....	16 » 800	—	m+	f	f—
2.....	48 » 800	f+	m+	—	f
3.....	48 » 800	m+	F	—	f+
6/4.....	48 » 800	—	TF	—	f=

Pour un mélange de rapport $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{Ca O}}$ égal à 4, Ca Mn O_3 apparaît en traces. $\text{Ca Mn}_3\text{O}_7$ peut donc se préparer pur avec une grande facilité en partant du sesquioxyde.

Cela conduit à penser que CaMn_3O_7 ne se forme pas par action directe du bioxyde de manganèse sur la chaux, mais suivant les réactions



C. PROPRIÉTÉS DES PHASES.

a. Symétrie cristalline.

1° Ca_2MnO_4 . — Cette phase donne un spectre Debye simple, dont les raies s'accordent avec une symétrie cubique, $a = 8,53 \text{ \AA}$. La densité, déterminée par pycnométrie dans l'eau sur un produit en pastille, est $d = 3,2$. Cette valeur correspond à 6 molécules par maille, ce qui est en accord avec la densité calculée $d = 3,19$. Le tableau XII présente la position des raies et leurs intensités dans le diagramme de poudre de Ca_2MnO_4 .

TABLEAU XII.

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$hkl.$	$\frac{I}{I_0}$
6,05	6,035	110	m
3,49	3,50	211	f-
2,85	2,84	221	f=
2,70	2,68	310	F
2,58	2,57	311	F
2	2,01	411	m+
1,955	1,957	331	f+
1,825	1,818	332	F
1,74	1,741	412	f=
1,582	1,584	432	m+
1,512	1,509	440	F
1,35	1,34	- 40	F
1,293	1,291	- 43	m

2° CaMnO_3 . — Cette phase est cubique simple, $a = 7,46 \text{ \AA}$. Ce résultat confirme celui indiqué par Wollan [11]. Si l'on considère le facteur de tolérance t défini par Goldschmidt [13] :

$$t(r_b + r_0) = r_a + r_0,$$

avec

$$r_b = r_{\text{Mn}^{IV}} = 0,52 \text{ \AA},$$

$$r_a = r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,08 \text{ \AA},$$

$$r_0 = r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}.$$

On trouve $t = 0,91$. Or Megaw [14] a montré qu'on se rapprochait plus ou moins de la structure perowskite suivant la valeur de t et il

affirme que pour $0,90 < t < 0,97$, on a une structure cubique. CaMnO_3 suit cette règle, il est du type perovskite. Les ions Ca^{2+} de coordinence 12 sont au sommet du cube, les ions Mn^{4+} de coordinence 6 sont au centre du cube et les ions O^{2-} de coordinence 6 au centre des faces. Les ions Mn^{4+} sont coordonnés octaédriquement.

3° CaMn_3O_7 . — Le spectre Debye est compliqué. La symétrie cristalline n'a pu être déterminée. Le tableau XIII donne les distances inter-réticulaires de cette phase ainsi que l'intensité relative des raies.

TABLEAU XIII.

d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$	d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$	d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$
5,70.....	f	2,015.....	f	1,66.....	f
4,62.....	m	2.....	f	1,54.....	f
3,90.....	m ⁺	1,895.....	f	1,52.....	f ⁺
2,83.....	m	1,86.....	f	1,495.....	m ⁺
2,67.....	F	1,79.....	F	1,459.....	f ⁺
2,405.....	F	1,70.....	f	1,436.....	f
				1,411.....	f

b. Valence du manganèse.

Nous avons vu, lors de l'élaboration des composés entre MnO_2 et CaO , que le bioxyde de manganèse se dissocie en sesquioxyde pour finalement donner des composés avec CaO comportant des lacunes en oxygène, avec substitution des ions Mn^{3+} aux ions Mn^{4+} .

Deux méthodes ont permis d'améliorer le rendement en Mn^{IV} :

— Préparation des composés en atmosphère d'oxygène.

— Refroidissement lent à l'intérieur du four de l'ampoule contenant les produits.

Le tableau XIV donne les résultats de ces expériences. Si Ca_2MnO_4 et CaMnO_3 s'approchent de la composition stœchiométrique, il n'en

TABLEAU XIV.

Nature du composé.	Conditions expérimentales.	$\text{Mn}^{\text{IV}} \%$.
Ca_2MnO_4	{ 6 h à 800°.	{ Trempe 78
		{ Refroidissement ordinaire 84
	{ 48 h à 800°	{ + O ₂ — Refroidissement ordinaire 89
		{ Trempe 98
CaMnO_3	{ 16 h à 800°.	{ Trempe 74
		{ Refroidissement ordinaire 86
		{ + O ₂ — Refroidissement ordinaire 96
CaMn_3O_7	{ 48 h à 800°.	{ Refroidissement ordinaire 75
		{ + O ₂ — Refroidissement ordinaire 82

est pas de même pour CaMn_3O_7 . Cela confirme l'hypothèse suivant laquelle ce composé se forme à partir du sesquioxyde Mn_2O_3 . L'augmentation de la pression en oxygène n'a pas permis d'atteindre un pourcentage en Mn^{IV} supérieur à 82.

Pendant le refroidissement, l'oxygène ambiant continue de se fixer. Cela est particulièrement remarquable dans le cas de CaMnO_3 : le rendement en Mn^{IV} augmente de 12 % par rapport au rendement obtenu par trempe. Pour cette même phase, l'accroissement de la pression en oxygène entraîne une variation de 10 % du pourcentage de Mn^{IV} . Cette variation est moins sensible pour Ca_2MnO_4 , pour lequel $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 5$ %.

c. Mesures magnétiques.

Les résultats précédents ont été complétés par quelques mesures magnétiques effectuées avec les phases CaMnO_3 et Ca_2MnO_4 par la méthode de Gouy. A ces deux phases utilisées, correspondent respectivement 86 et 89 % de Mn^{IV} .

χ_m désignant la susceptibilité magnétique moléculaire, les courbes 1 et 2 de la figure 4 représentent $\frac{1}{\chi_m}$ en fonction de la température pour CaMnO_3 et Ca_2MnO_4 , respectivement. Les deux composés suivent bien la loi de Weiss-Curie de -178 à $+350$:

$$\chi_m = \frac{CM}{T - \theta}.$$

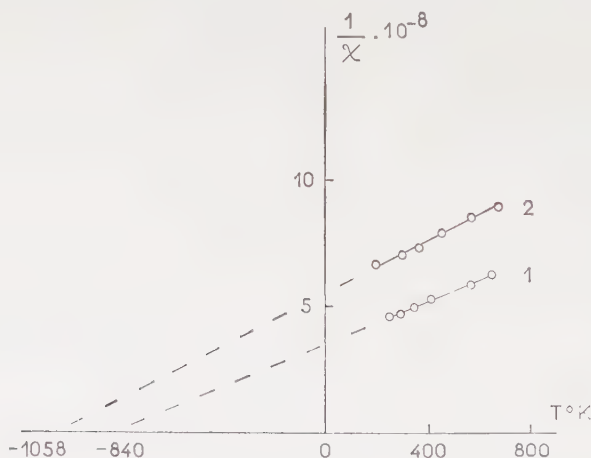


Fig. 4. — $\frac{1}{\chi_m} = f(T)$. (1) pour CaMnO_3 , (2) pour Ca_2MnO_4 .

Le moment résultant correspondant est

$$\mu = \frac{1}{N} \sqrt{3RCN}$$

ou

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_m (T - \theta)},$$

N étant le nombre d'Avogadro et R la constante des gaz parfaits. De plus, si n est le nombre d'électrons non appariés, on a

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad \text{en magnétons de Bohr.}$$

Les courbes 1 et 2 donnent par extrapolation :

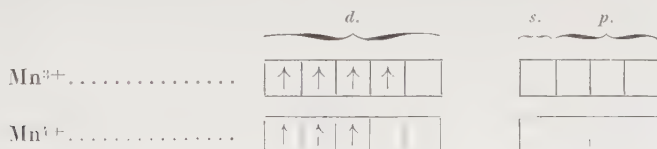
$$\begin{aligned} \theta &= -840^\circ && \text{pour } \text{CaMnO}_3, \\ \theta &= -1050^\circ && \text{pour } \text{Ca}_2\text{MnO}_4, \end{aligned}$$

connaissant θ , on a

$$\begin{aligned} \mu &= 5,25 && \text{pour } \text{CaMnO}_3, \\ \mu &= 5,6 && \text{pour } \text{Ca}_2\text{MnO}_4. \end{aligned}$$

E. O. Wollan et W. C. Kœhler [11] obtiennent pour CaMnO_3 , $\mu = 3,40$, si le pourcentage de Mn^{IV} est de 80, et $\mu = 5,92$ pour un pourcentage de 91. Notre mesure est donc en accord avec ces résultats, qui montrent qu'à une décroissance du pourcentage de Mn^{IV} correspond un abaissement du moment magnétique. Cela peut s'expliquer en considérant la configuration électronique des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} .

En développant le détail des niveaux d'énergie extérieurs, la structure électronique de Mn^{3+} et de Mn^{4+} comporte la distribution suivante :



Or Goodenough et Loeb [15] ont montré que, pour cette distribution électronique, s'établissent des liaisons dsp^2 pour Mn^{3+} , correspondant à une distribution carrée plane et des liaisons du type d^2sp^3 pour Mn^{4+} , correspondant à une distribution octaédrique. Cela montre que les cations Mn^{3+} , qui ont tendance à former des liaisons dsp^2 , s'accordant avec des sites octaédriques où les facteurs géométriques favorisent la formation de liaisons coplanaires, peuvent prendre la place des cations Mn^{4+} dans le réseau. A cette substitution correspond, comme nous l'avons vu, un abaissement du moment magnétique. Donc, si une petite fraction d'ions Mn^{3+} est présente, ces ions s'orientent eux-mêmes d'une façon antiparallèle aux ions Mn^{4+} qu'ils remplacent. Autrement dit, les ions Mn^{3+} entrent dans le réseau avec un spin opposé à celui des ions Mn^{4+} . Wollan et Kœhler [11] affirment que pour un composé comprenant 100 % de Mn^{4+} , chaque Mn^{3+} est couplé à 6 Mn^{4+} voisins anti-

ferromagnétiquement, la structure pouvant se représenter comme deux réseaux cubiques faces centrées s'interpénétrant avec des orientations de spins opposées. Ce résultat est confirmé par J. B. Goodenough [16], qui pense que cette structure est conservée si peu de cations Mn^{2+} entrent dans le réseau. L'abaissement du moment magnétique serait dû au fait qu'un seul Mn^{3+} ne pouvant pas être dit ordonné, il se couple ferromagnétiquement avec ses six voisins.

d. Stabilité thermique.

Une étude thermogravimétrique a été faite sous azote pour les trois composés, avec une élévation de température de 150° par heure.

1° Ca_2MnO_4 . — La courbe de pyrolyse présente trois paliers correspondant à une légère perte de masse, sans que l'analyse radiocristallographique ne manifeste de composé nouveau. Ces pertes sont dues à un départ d'oxygène, donc à une diminution du pourcentage de Mn^{IV} . Ce dernier, qui est de 98 dans le produit initial, s'abaisse à 90 pour 520° , 88 pour 730° et 84 pour 870° . Si l'oxygène est laissé au contact du produit résiduel lors du refroidissement, on constate un gain de poids correspondant à une réabsorption. Il en est de même pour un refroidissement effectué à l'air.

Cette phase montre donc une grande stabilité. A 1000° , sous azote, on n'observe qu'un début de décomposition après 24 h de chauffe. Il y a mise en liberté de CaO et apparition de $CaMn_2O_4$.

2° $CaMnO_3$. — La courbe de pyrolyse montre deux paliers : le premier à 810° correspondant à une perte d'oxygène, le second à 1000° correspondant à une décomposition en $CaMn_2O_4$, complète en 6 h.

3° $CaMn_3O_7$. — Cette phase commence à se décomposer dès 800° en $CaMn_2O_4$ et $CaMn_4O_7$. La décomposition est complète à 1000° .

e. Réactions à partir de ces phases.

Elles sont de deux types : action de CaO et action de MnO_2 . Le tableau XV donne les résultats de l'analyse radiocristallographique de quelques expériences.

TABLEAU XV.

	Mélange initial.	Conditions expérimentales.	Ca_2MnO_4 .	$CaMnO_3$.	$CaMn_3O_7$.	$CaMn_2O_4$.	$CaMn_4O_7$.
$Ca_2MnO_4 +$	$MnO_2 \dots$	16 h à 800°	F	f	f=	—	—
	$MnO_2 \dots$	5 jours à 800	F	m+	m	—	—
	$5MnO_2 \dots$	96 h à 800	f	—	F	—	—
$CaMnO_3 +$	$2MnO_2 \dots$	48 » à 800	—	—	F	—	f=
	$3MnO_2 \dots$	48 » à 1100	—	—	F	—	F
$CaMn_3O_7 +$	$2CaO \dots$	48 » à 800	F	m	f	f	—
	$5CaO \dots$	18 » à 800	F	—	f—	f	—
	$5CaO \dots$	48 » à 800	F	—	—	f	—

Les conclusions suivantes s'en déduisent :

— Ca_2MnO_4 réagit difficilement avec le bioxyde de manganèse, quelles que soient la durée de chauffe et la température. Pour un mélange de rapport $\frac{\text{MnO}_2}{\text{Ca}_2\text{MnO}_4} = 1$, diverses expériences montrent que la transformation de Ca_2MnO_4 en CaMnO_3 est très difficile : si la durée est de 16 h, il y a un début de réaction. Si elle est de 5 jours, CaMnO_3 apparaît en phase forte, mais comme nous l'avons vu, cette phase se décompose en CaMn_3O_7 et Ca_2MnO_4 . La même expérience, prolongée 15 jours, nous donne un spectre de diffraction X peu différent; néanmoins CaMn_2O_4 apparaît en traces. Les échanges entre les trois phases s'accompagnent d'un appauvrissement en oxygène.

La phase CaMn_3O_7 semble plus facile à obtenir, bien que la réaction soit incomplète après 96 h de chauffe.

Cela confirme la stabilité de Ca_2MnO_4 déjà remarquée lors de l'élaboration des autres phases.

— CaMn_2O_4 et CaMn_4O_7 apparaissent en faisant réagir d'une part CaMnO_3 avec MnO_2 et d'autre part CaMn_3O_7 avec CaO . Les lacunes importantes en oxygène de CaMn_3O_7 semblent favoriser la formation de CaMn_2O_4 , qui apparaît pour une durée de chauffage de 18 h à 800°.

— CaMn_3O_7 se combine facilement à CaO pour donner Ca_2MnO_4 en mélange variable avec CaMn_2O_4 .

II. — ÉTUDE DES SYSTÈMES Mn_2O_3 -ZnO ET MnO_2 -ZnO.

Le mode opératoire est celui décrit dans le chapitre précédent.

Analyse chimique.

a. Séparation sur résine échangeuse d'ions. — Une prise du mélange est dissoute dans $\text{HCl } 2\text{N}$. La solution est passée sur une colonne de résine I. R. A. 401 forme Cl^- qui retient le zinc, ce dernier étant en solution sous forme de complexe anionique. Le manganèse reste en solution. Le zinc est remis à son tour en solution par lavage à l'eau, qui détruit le complexe zinc-chlorure.

b. Dosages. — Le manganèse et le zinc sont dosés séparément par l'EDTA; à $\text{pH } 10$ en présence de noir d'ériochrome T pour le premier, en tampon acétique en présence de dithizone pour le second.

c. Résultats. — La séparation est quantitative. On opère sur des prises de 300 à 400 mg du mélange :

TABLEAU XVI.

ZnO (mg) dans le mélange.	MnO ₂ (mg) dans le mélange.	ZnO trouvé (mg).	MnO ₂ trouvé (mg).
190,5	182,7	188,5	184,5
123,6	221	122,7	223

Les résultats ci-dessus montrent un excès systématique de 1 % sur la quantité de manganèse initiale et un défaut de 1 % sur celle de zinc. Ce dernier n'est donc pas entièrement retenu par la résine et la quantité non fixée est dosée en même temps que le manganèse.

La précision de ces résultats est néanmoins suffisante.

1. Système $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Les échantillons correspondant à divers rapports moléculaires ont été chauffés pendant 6 à 48 h à 800, 900 ou 1000°. L'élévation de température n'apporte aucune modification dans la nature des phases en présence.

Dans ces conditions expérimentales, seule la phase ZnMn_2O_4 s'est manifestée. Cette phase est de symétrie quadratique (Biswas) [17]; $a = 8,10 \text{ \AA}$, $c = 9,25 \text{ \AA}$ avec 8 molécules par maille. Les 32 anions O^{2-} forment un réseau cubique faces centrées avec 8/64 des sites tétraédriques et 16/32 des sites octaédriques occupés par des cations. Comme on l'a vu, les ions Mn^{3+} , qui ont une forte tendance à former des liaisons dsp^2 , carrées planes, occuperont les sites octaédriques où les facteurs géométriques favorisent la formation de liaisons coplanaires. Quant aux cations Zn^{2+} , ils ont tendance à former des liaisons sp^3 dans les sites tétraédriques en accord avec leur configuration électronique.

La vitesse de formation de cette phase est très supérieure à celle de CaMn_2O_4 ; en effet, ZnMn_2O_4 apparaît en phase forte après un chauffage de 10 mn à 800°, alors qu'il faut attendre 6 h pour avoir CaMn_2O_4 en quantité notable à la même température. De plus, cette phase se forme facilement, même sous pression d'oxygène, comme nous le verrons lors de la synthèse indirecte des composés entre ZnO et MnO_2 à partir du sesquioxyde Mn_2O_3 . Dans les mêmes conditions, CaMn_2O_4 n'est pas décelable par diffraction X.

2. Système $\text{MnO}_2\text{-ZnO}$.

L'étude de ce système nous a permis d'identifier deux phases nouvelles : ZnMnO_3 et Zn_2MnO_4 . Nous avons étudié successivement l'obtention par synthèse directe et la structure cristalline de ces phases. Cette étude a été complétée par la recherche du mécanisme et du rendement de la réaction pour des mélanges riches en oxyde de zinc, les rapports moléculaires $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$ étant égaux à 5 et à 10.

A. SYNTHÈSE DIRECTE.

Le tableau XVII donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus à partir de mélanges dont le rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$ est compris entre 1 et 5, la durée de chauffage et la température étant variables.

TABLEAU XVII.

Rapport $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$.	Conditions expérimentales.	ZnO.	ZnMn ₂ O ₄ .	ZnMnO ₃ .	Zn ₂ MnO ₄ .
1.....	6 h à 800°	F	F	f	—
1.....	48 » 800	F	m ⁺	F	—
1.....	120 » 800	f—	f+	F	—
2.....	48 » 800	F	m ⁺	F	—
2.....	48 » 900	f	f	f	F
2.....	16 » 1000	—	—	—	TF
5.....	240 » 800	F	—	F	—

Les conclusions suivantes s'en déduisent :

— Ce système se différencie du système $\text{MnO}_2\text{-CaO}$ par la présence de ZnMn_2O_4 , CaMn_2O_4 n'apparaissant pas lors de l'élaboration des phases. ZnMn_2O_4 disparaît pour une durée de chauffage très longue à 800° ou pour une augmentation de la température.

— ZnMnO_3 ne peut être obtenu pur à partir d'un mélange équimoléculaire des deux oxydes, quelles que soient les conditions expérimentales. Un mélange plus riche en ZnO favorise sa formation. Pour le rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2} = 5$, 240 h sont nécessaires néanmoins pour faire disparaître ZnMn_2O_4 .

— Zn_2MnO_4 n'apparaît pas au-dessous de 900°. Cette phase coexiste alors avec ZnMnO_3 . Elle se différencie donc de Ca_2MnO_4 , qui se forme dès 650° et s'obtient pur très facilement.

— Quelques expériences effectuées au-dessous de la température de dissociation de MnO_2 n'ont donné aucun résultat. Il semble donc, comme dans le système $\text{MnO}_2\text{-CaO}$, que les réactions du type $x\text{MO} + y\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ jouent un rôle important.

Détermination des formules.

1° ZnMnO_3 . — Le produit analysé est celui obtenu par un chauffage de 240 h à 800° à partir d'un mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$. La méthode d'analyse décrite ci-dessus permet la séparation et le dosage du zinc et du manganèse, l'oxyde de zinc en excès étant éliminé par ébullition dans une solution d'acide acétique à 3 % pendant 15 mn.

TABLEAU XVIII.

Poids du produit analysé (mg).	Zn libre (mg).	Mn analysé (mg).	Zn analysé (mg).	MnO ₂ (moles).	ZnO (moles).
985	498,7	109,7	137,2	1,99	2,098
859,8.....	450,3	95,7	118,7	1,74	1,81

Le rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$ obtenu est peu différent de 1 :

$$\frac{2,098}{1,99} = 1,05 \quad \text{et} \quad \frac{1,81}{1,74} = 1,04.$$

La séparation est donc bonne et la formule du composé est bien ZnMnO_3 . Les spectres de diffraction X montrent après séparation l'absence de ZnO non combiné.

2° Zn_2MnO_4 . — Cette phase pouvant être préparée pure à partir d'un mélange des deux oxydes dans la proportion 1/2, il ne peut y avoir d'ambiguïté sur la formule.

Structure cristalline.

1° ZnMnO_3 . — Cette phase donne un spectre de diffraction X simple, dont les raies s'accordent avec une symétrie cubique; $a = 8,35 \text{ \AA}$. Le tableau XIX donne la position des raies et leurs intensités.

TABLEAU XIX.

d_{mes}	d_{alc}	$\frac{1}{I_0}$	hkl	d_{mes}	d_{alc}	$\frac{1}{I_0}$	hkl
4,825	4,82	f	111	2,08	2,087	f	400
2,95	2,95	m	220	1,70	1,704	f	422
2,515	2,517	TF	311	1,606	1,607	m+	333
2,405	2,413	f-	222	1,475	1,476	F	440

Les phases ZnMnO_3 et CaMnO_3 cristallisent donc toutes deux dans le système cubique. Elles diffèrent par le facteur de tolérance, $t = 0,815$ pour ZnMnO_3 et $t = 0,91$ pour CaMnO_3 ; ZnMnO_3 n'est pas du type perovskite.

2° Zn_2MnO_4 . — Le tableau XX donne la position des raies et leurs intensités relatives dans le diagramme de poudre de Zn_2MnO_4 . Le système, compliqué, n'a pu être déterminé.

TABLEAU XX.

d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$	d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$	d_{mes}	$\frac{I}{I_0}$
4,80	f	2,405	f	1,68	f
2,98	f+	2,17	f-	1,659	f
2,90	f	2,045	f	1,601	f
2,58	F	1,99	f [±]	1,572	f+
2,475	F	1,74	f-	1,483	F
				1,44	m

B. RENDEMENT DE LA RÉACTION.

Mécanisme de formation.

I. MÉLANGE INITIAL : $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$. — La réaction a été étudiée à 800, 900 et 1000° pour des mélanges dont le rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$ est égal à 5. L'oxyde de zinc en excès est éliminé par une ébullition de 15 mn dans une solution d'acide acétique à 3 %.

Pour avoir une bonne reproductibilité des mesures, nous sommes parti d'un même mélange des deux oxydes pour toutes les expériences. L'ampoule de silice contenant les produits pastillés sous 20 t/cm² est placée toujours dans le même four, ce dernier étant déjà à la température fixée. Le refroidissement est effectué par trempe dans l'eau.

La quantité de mélange utilisée pour chaque expérience est de 500 mg. Notons enfin que l'ampoule a un volume à peu près constant.

1. T = 800°. — Le mélange initial a été porté à cette température pour des durées comprises entre 5 mn et 15 jours. Le tableau XXI donne les résultats de l'analyse chimique de ces expériences.

TABLEAU XXI.

Temps.	n .	n'	Mn ^{IV} (%).
5 mn	0	0	48,2
15 »	6	3	49
30 »	13	7	49,8
1 h	21	10	51
1 h 30 mn	25	12	50
2 h	28	13	51
4 »	33	16	51
6 »	40,8	21,2	52
12 »	51,5	28	54
18 »	58	32	57,5
24 »	61,8	34	56
36 »	67	39	58
48 »	72	44	60
96 »	90	58	63
144 »	92	63	68
192 »	95	74	78
240 »	100	88	88

Nous appelons :

— n , pourcentage en molécules de ZnO fixées rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange;

— n' , pourcentage en molécules de ZnMnO_3 , compté comme stœchiométrique formé.

Ce tableau contient de plus le pourcentage de manganèse à la valence 4; ce dernier est déterminé par dosage de l'oxygène actif.

A ces résultats correspondent les courbes B_1 , B'_1 , B''_1 (*fig. 5 et 6*), représentant respectivement la variation de n , n' et du pourcentage de Mn^{IV} en fonction du temps t .

Cette étude a été complétée par une analyse radiocristallographique, dont le tableau XXII donne les résultats.

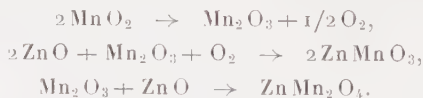
TABLEAU XXII.

	Temps.				
	10 mn.	30 mn.	16 h.	18 h.	240 h.
Mn_2O_3	m^+	F	f^-	—	—
ZnMnO_3	f	f^+	m^+	F	TF
ZnMn_2O_4	f	m	F	TF	—

La réaction se fait en trois étapes :

a. $0 \leq t \leq 30 \text{ mn}$: Les courbes B_1 et B'_1 de la figure 5 montrent que la réaction commence pour des temps de chauffage très courts. En effet, pour une expérience de 10 mn, le rendement de la formation de ZnMnO_3 est déjà important. En tenant compte du temps nécessaire pour réaliser l'équilibre thermique, l'ampoule étant portée brusquement de 15° à la température du four, il semble qu'il n'y ait pas de période d'induction.

Dans cet intervalle de temps, trois réactions se produisent simultanément :



La première est la plus rapide. La courbe B''_1 (*fig. 6*) montre, en effet, que le pourcentage de Mn^{IV} est de 48 après 10 mn de chauffage. Il ne descend pas au-dessous de 60 % lors de la préparation de CaMnO_3 , dans les mêmes conditions. Cette différence est due d'une part à la formation très rapide de Ca_2MnO_4 et d'autre part à l'absence de composé entre le sesquioxyde de manganèse et la chaux, alors que ZnMn_2O_4 commence à apparaître malgré la présence de l'oxygène ambiant.

b. $30 \text{ mn} < t < 18 \text{ h}$: La quantité de ZnO fixée augmente rapidement sans qu'un accroissement important du pourcentage de Mn^{IV} soit constaté : à $\Delta n = 45 \%$ correspond $\Delta \text{Mn}^{\text{IV}} = 6,5 \%$. Cet intervalle correspond bien à la formation de ZnMn_2O_4 en quantité importante. Il y a accord entre les analyses chimique et radiocristallographique

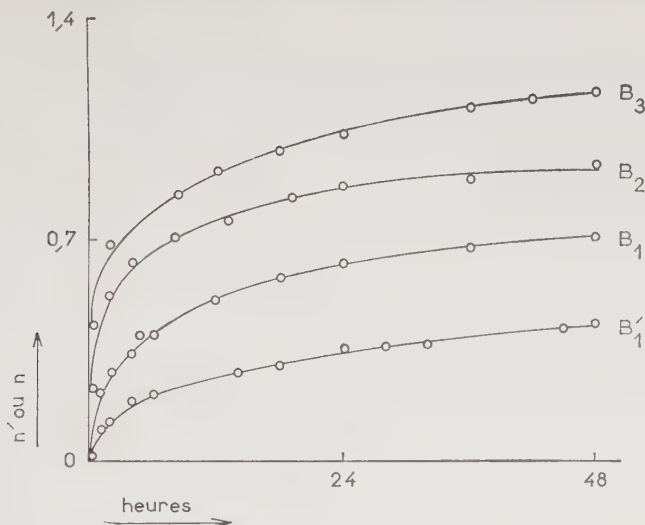


Fig. 5. — Mélange initial : $5 \text{ ZnO} + \text{MnO}_2$. Variation de n , pourcentage en molécules de ZnO fixées rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange à 800° (B_1), 900° (B_2) ou 1000° (B_3), en fonction du temps. Variation de n' , pourcentage en molécules de ZnMnO_3 formé à 800° (B'_1), en fonction du temps.

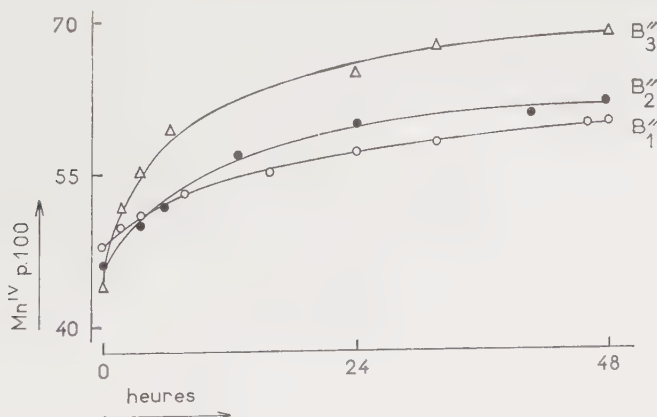


Fig. 6. — Mélange initial : $5 \text{ ZnO} + \text{MnO}_2$. Variation du pourcentage de Mn^{IV} dans le produit après réaction à 800° (B''_1), 900° (B''_2) ou 1000° (B''_3) en fonction du temps.

pour montrer que le rendement de la formation de cette phase atteint son maximum après 18 h.

c. $t \geq 18$ h : Le sesquioxyde de manganèse a disparu. L'analyse nous montre que seuls restent en présence les phases ZnMnO_3 et ZnMn_2O_4 , l'excès de ZnO et l'oxygène provenant de la décomposition du MnO_2 .

Pour $t = 18$ h, la courbe B'_1 présente un changement de pente. La réaction se poursuit très lentement : pour un intervalle de temps $\Delta t = 48$ h, $\Delta n' = 26\%$, ce qui représente la valeur atteinte après 12 h de chauffe. L'analyse radiocristallographique montre qu'il faut attendre 15 jours pour obtenir ZnMnO_3 pur.

Cette dernière étape correspond donc à la formation de ZnMnO_3 en phase pure et corrélativement à la disparition de ZnMn_2O_4 .

Ces résultats nous ont amené à étudier les réactions conduisant à la formation de ZnMnO_3 et en particulier sa synthèse indirecte à partir du sesquioxyde Mn_2O_3 et de ZnMn_2O_4 .

a. *Étude de la réaction* $2\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$. — Pour cette étude, l'ampoule de silice comporte deux boules. Après 10 mn de chauffage, l'analyse radiocristallographique donne : $\text{ZnMnO}_3(\text{F})$, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4(\text{F})$, $\text{ZnO}(\text{f})$ et $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{f})$. La réaction est achevée en 2 h. Seuls restent en présence ZnMnO_3 et ZnMn_2O_4 . Ce processus de réaction semble donc justifier la formation de ZnMnO_3 après 10 mn de chauffage, ainsi que la valeur élevée de la vitesse de réaction qui passe par un maximum pour $t = 15$ mn.

b. *Synthèse indirecte à partir de* ZnMn_2O_4 . — La transformation de ZnMn_2O_4 en ZnMnO_3 peut se concevoir *a priori* de diverses manières :

— Oxydation directe de ZnMn_2O_4 : elle s'est révélée impossible quelles que soient les conditions expérimentales.

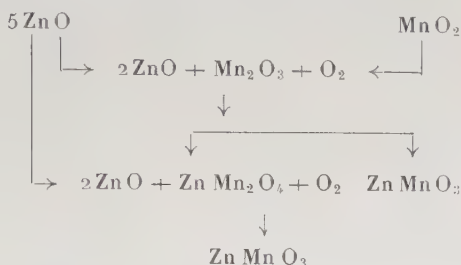
— Transformation en présence d'un excès de ZnO : elle est très lente. Pour une durée de 5 jours, la présence de ZnMnO_3 est décelable dans les spectres de diffraction X. Pour un rapport équimoléculaire de ZnO et de ZnMn_2O_4 , l'analyse radiocristallographique donne : $\text{ZnO}(\text{f})$, $\text{ZnMnO}_3(\text{m})$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4(\text{F})$. La transformation est incomplète après un chauffage de 10 jours.

— La présence de ZnMnO_3 favorise la transformation de ZnMn_2O_4 . Un mélange $\text{ZnMnO}_3 + \text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{ZnO}$, porté 5 jours à 800° , donne : $\text{ZnMnO}_3(\text{F})$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4(\text{f})$.

La réaction est achevée en 8 jours.

Il s'agit bien d'une oxydation de ZnMn_2O_4 avec réaction sur ZnO en excès, car la même expérience répétée en l'absence d'oxygène, n'apporte aucune modification dans la nature des phases en présence.

Ces résultats peuvent se résumer comme suit :



La courbe B'_1 (fig. 6) montre que le pourcentage de Mn^{IV} croît rapidement jusqu'à 57 après 18 h. Il croît ensuite très lentement, pour atteindre sa valeur finale 90 % après 15 jours. ZnMnO_3 provenant des réactions $2\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + \text{O}_2$ est non stœchiométrique. Comme dans le cas des composés avec CaO , le réseau présente des lacunes en oxygène. Bien que ne décelant pas la présence de ZnMn_2O_4 par analyse radiocristallographique après 192 h de chauffe, nous n'avons que 78 % de Mn^{IV} dans le composé; plus de 20 % du manganèse serait encore à la valence 3.

2. $T = 900^\circ$. — Cette étude diffère de la précédente par l'apparition de la phase Zn_2MnO_4 , qui coexiste avec ZnMnO_3 . Le tableau XXIII donne les résultats de l'analyse chimique.

TABLEAU XXIII.

	Temps.								
	5 mn.	2 h.	4 h.	8 h.	14 h.	18 h.	24 h.	28 h.	48 h.
n	22,5	51,5	62,5	72	76	86	87	88	1
Mn ^{IV} (%)	46	52	50	54	58	60	60	61	61,5

La courbe B_2 (fig. 5) représentative de $n = f(t)$ a la même allure que la courbe B_1 : croissance rapide jusqu'à 18 h, puis changement de pente correspondant à une variation $\Delta n = 14 \%$ pour $\Delta t = 30$ h. Le rendement de la réaction est déjà très important après 5 mn de chauffage, $n = 22,5$, alors qu'il était pratiquement nul pour 800° .

La courbe B'_2 (fig. 6), représentant la variation du pourcentage de Mn^{IV} en fonction du temps, a la même allure que la courbe B'_1 obtenue pour 800° ; la valeur trouvée à l'origine est cependant légèrement inférieure : 46 au lieu de 48,2. Cet abaissement est en accord avec la formation de ZnMn_2O_4 en plus grande proportion.

Voici les résultats de l'étude radiocristallographique :

TABLEAU XXIV.

		Temps (h).		
		6.	28.	48.
Zn Mn O ₃	F	—	—	—
Zn ₂ Mn O ₄	f=	F	TF	
Zn Mn ₂ O ₄	F	m	f=	

Mn₂O₃ a totalement disparu après 6 h de chauffage. Il s'est entièrement combiné à ZnO pour former ZnMn₂O₄ et ZnMnO₃ en proportions importantes. Zn₂MnO₄ apparaît pour des durées plus longues; il est en phase très faible après 6 h.

Pour $t = 28$ h, on ne décèle plus la présence de ZnMnO₃. Cette phase s'est combinée avec ZnO en excès pour donner Zn₂MnO₄.

Au-delà de 28 h, il n'y a plus en présence que deux phases : Zn₂MnO₄ et ZnMn₂O₄. Comme à 800°, il y a transformation de ZnMn₂O₄. Elle est incomplète après 48 h de chauffage.

3. $T = 1000^\circ$. — Les courbes B₃ (fig. 5) et B₃' (fig. 6) représentent respectivement la variation du pourcentage de ZnO fixé et la variation du pourcentage de Mn^{IV} dans le mélange en fonction du temps. A ces résultats correspondent les tableaux XXV et XXVI.

TABLEAU XXV.

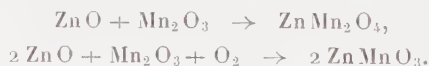
	Temps.								
	5 mn.	1 h.	2 h.	4 h.	8 h 30.	12 h 30	18 h.	24 h.	48 h.
n	—	60	68	75	83	91	100	108	122
Mn ^{IV} (%).....	42,6	48	53,8	55	60	60	61	62	67

TABLEAU XXVI.

	Temps.				
	30 mn.	2 h.	6 h.	24 h.	48 h.
Zn Mn ₂ O ₄	m	F	f+	f	f-
Zn Mn O ₃	F	f	—	—	—
Zn ₂ Mn O ₄	f	m+	F	F	TF

Trois intervalles de temps sont alors à envisager :

a. $0 < t \leq 2$ h : Trois phases apparaissent : ZnMnO₃, ZnMn₂O₄ et Zn₂MnO₄. Le rendement de la formation de ZnMn₂O₄ est maximal après 2 h. Le sesquioxyde Mn₂O₃ disparaît très rapidement; il réagit avec ZnO suivant

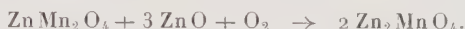


ZnMnO_3 réagissant en partie avec ZnO pour donner Zn_2MnO_4 . A cet intervalle de temps correspond un accroissement du pourcentage de Mn^{IV} important : 42,6 % pour 5 mn, 54 % en 2 h. Cela est dû à la vitesse de formation de ZnMnO_3 qui est grande à cette température. A cette variation $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 11,4$ %, correspond une variation $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 2,8$ % à 800° et $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 6$ % à 900°.

b. $2 \text{ h} < t < 6 \text{ h}$: A cet intervalle de temps, correspond la disparition de ZnMnO_3 , qui se combine à ZnO :



c. $t \geq 6 \text{ h}$. — Pour $t = 6 \text{ h}$, la courbe B'_3 (fig. 6) présente un changement de pente, le pourcentage de Mn^{IV} variant peu au-delà de 6 h. A une durée de 42 h correspond une variation $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 8$ %. Cet accroissement est donc très inférieur à celui enregistré entre 0 et 2 h. Cela correspond à la transformation de ZnMn_2O_4 suivant la réaction



Au-delà de 48 h, la phase ZnMn_2O_4 est encore décelable sur les spectres de diffraction X. Elle existe en quantité importante, puisque le pourcentage de Mn^{IV} est de 68 et que $n = 1,22$. On est encore loin de $n = 2$, correspondant à Zn_2MnO_4 . Cette transformation est donc très lente, même à température élevée.

En résumé, la phase ZnMnO_3 peut être obtenue seule à 800°, après élimination de l'excès de ZnO , pour un chauffage de 10 jours. La phase Zn_2MnO_4 apparaît au-dessus de 800°, elle est accompagnée de ZnMnO_3 et de ZnMn_2O_4 si la durée de chauffe est insuffisante. La phase ZnMn_2O_4 s'oppose à la formation rapide de composés stœchiométriques, la réaction $\text{ZnO} + \text{ZnMn}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ étant très lente.

II. MÉLANGE INITIAL : $10\text{ZnO} + \text{MnO}_2$. — Notre étude a porté sur trois températures : 800, 900 et 1000° dans les mêmes conditions que précédemment. Pour chaque expérience nous avons déterminé : le nombre n de molécules de ZnO fixées, rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange, le pourcentage de Mn^{IV} , la nature des phases en présence.

1. $T = 800^\circ$. — Le tableau XXVII donne les résultats de l'analyse chimique pour des expériences dont la durée varie de 30 mn à 122 h. La variation de n en fonction du temps est représentée par la courbe C_1 de la figure 7 et le pourcentage de Mn^{IV} par la courbe C'_1 de la figure 8.

La présence de valeurs de n supérieures à 1 nous a conduit à faire une analyse radiocristallographique, dont les résultats sont donnés par le tableau XXVII.

TABLEAU XXVII.

	Temps.									
	30 mn.	1 h.	2 h.	8 h.	17 h.	24 h.	28 h.	32 h.	48 h.	122 h.
n	0,27	0,43	0,86	1,24	1,33	1,43	1,40	1,45	1,50	1,63
Mn^w (%).	—	—	68	70,5	76	82	82	83,5	88	88,5

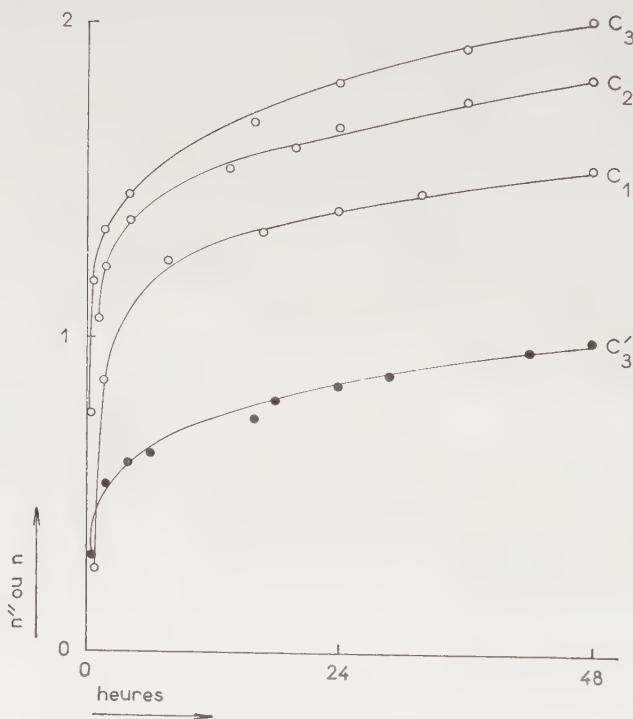


Fig. 7. — Mélange initial : $10ZnO + MnO_2$. Variation de n , pourcentage en molécules de ZnO fixées rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange à 800° (C_1), 900° (C_2) ou 1000° (C_3), en fonction du temps. Variation de n'' , pourcentage de Zn_2MnO_4 formé à 1000° , en fonction du temps (C'_3).

TABLEAU XXVIII.

	Temps.				
	10 mn.	2 h.	16 h.	24 h.	48 h.
Mn_2O_3	F	f	-	-	-
Zn_2MnO_4	-	-	f=	f-	f
$ZnMnO_3$	f	f+	m+	F	TF
$ZnMn_2O_4$	F	m	f+	f	f=

Les remarques suivantes en résultent :

— Zn_2MnO_4 , qui n'apparaît pas à 800° lors de l'étude du mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$, se forme à partir de 16 h, et reste en phase faible après 48 h de chauffage.

— ZnMnO_3 est toujours présent dans le produit résiduel après 122 h, mais il se transforme partiellement en Zn_2MnO_4 en réagissant avec ZnO en excès, ce qui explique la valeur $n = 1,63$, à laquelle correspond $n = 0,68$ du mélange de rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2} = 5$.

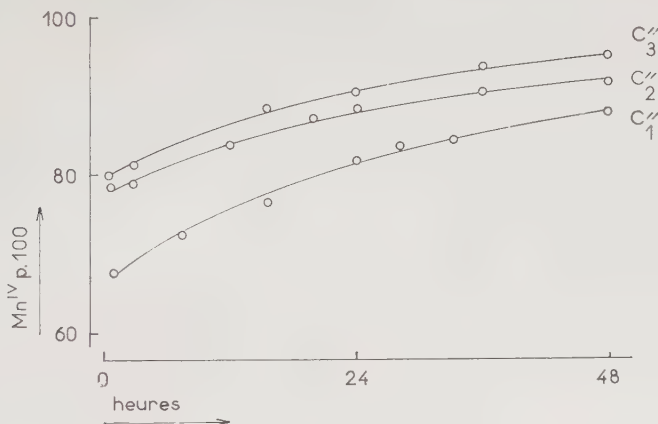
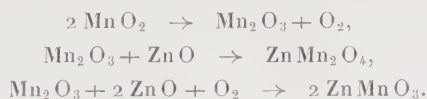


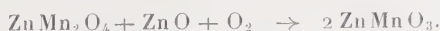
Fig. 8. — Mélange initial : $10\text{ZnO} + \text{MnO}_2$. Variation du pourcentage de Mn^{IV} en fonction du temps à 800° (C_1''), 900° (C_2'') ou 1000° (C_3'').

— Entre 0 et 8 h, trois réactions ont lieu simultanément :



La quantité de Mn_2O_3 formé suivant la première réaction est maximale pour $t = 30\text{ mn}$. Les deux dernières réactions expliquent la disparition de Mn_2O_3 après 8 h, alors que cet oxyde ne disparaît qu'en 18 h pour le mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$. A cette disparition correspond une valeur du pourcentage de Mn^{IV} importante : 70,5 %, au lieu de 53 % à 800° et de 60 % à 1000° dans l'étude précédente.

— La proportion de ZnMn_2O_4 , maximale pour $t = 30\text{ mn}$, décroît jusqu'à disparition presque totale en 48 h. L'excès de ZnO favorise donc la réaction



2. $T = 900^\circ$. — Les résultats de l'analyse chimique sont groupés dans le tableau XXIX. Les courbes C'_2 (fig. 7) et C''_2 (fig. 8) représentent respectivement les variations de n et du pourcentage de Mn^{IV} en fonction du temps.

TABLEAU XXIX.

	Temps (h).					
	2.	4.	15.	20.	24.	48.
n	1,23	1,37	1,54	1,6	1,68	1,81
Mn^{IV} (%)	79	80	86	89	91	93

A cette température, on constate :

— La disparition de Mn_2O_3 en 4 h de chauffage.

— $ZnMnO_3$ apparaît comme phase faible en 4 h. La valeur $n = 1,29$ atteinte en 2 h montre que Zn_2MnO_4 se forme rapidement. $ZnMnO_3$ n'est plus décelable après 20 h sur les spectres de diffraction X.

— $ZnMn_2O_4$, qui est en phase moyenne pour 4 h de chauffe, apparaît en traces après 20 h de chauffe.

— Le pourcentage de Mn^{IV} est élevé après 2 h : 79 %; il atteint 93 % en 48 h. Pour cette durée de chauffage, le produit obtenu, soit Zn_2MnO_4 , est presque stœchiométrique.

3. $T = 1000^\circ$. — Seul Zn_2MnO_4 apparaît accompagné de $ZnMn_2O_4$ en phase faible. A cette température correspondent des valeurs élevées de n et du pourcentage de Mn^{IV} . Le tableau XXX contient ces résultats, ainsi que n'' , pourcentage de Zn_2MnO_4 , considéré comme stœchiométrique, formé.

TABLEAU XXX.

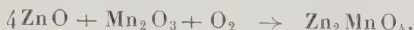
	Temps.							
	30 mn.	1 h.	2 h.	4 h.	16 h.	24 h.	36 h.	48 h.
n	0,76	0,78	1,34	1,46	1,68	1,80	1,92	2
n''	30	30,8	53,6	60	75	83	90	96
Mn^{IV} (%)	—	78	80	81,5	90	92	94	96

Les expériences faites à cette température ont été suivies par analyse radiocristallographique :

TABLEAU XXXI.

	Temps.				
	30 mn.	1 h.	18 h.	36 h.	48 h.
Zn_2MnO_4	F	F	F	F	TF
$ZnMn_2O_4$	f	f	f=	—	—

Zn_2MnO_4 se forme en quantité importante pour une durée de chauffage très courte. Il provient de la réaction globale



La phase ZnMnO_3 n'a pu être décelée par diffraction X. Elle peut cependant se concevoir comme un intermédiaire conduisant à Zn_2MnO_4 par addition de ZnO .

Mn_2O_3 a disparu après 30 mn de chauffage. Il s'est formé aussi ZnMn_2O_4 en phase faible. Cette phase n'apparaît plus au-delà de 20 h.

Pour une durée de 48 h, Zn_2MnO_4 contient 96 % de Mn^{IV} . Cette valeur est comparable à celle obtenue pour Ca_2MnO_4 (98 %).

La comparaison avec les résultats obtenus à cette température pour les mélanges de rapport moléculaire $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2} = 5$ montre que l'excès de ZnO favorise la formation de Zn_2MnO_4 . À $n = 1,22$ dans le premier cas, correspond $n = 2$ dans le second et, à 67 % de Mn^{IV} , correspond 96 %. Notons enfin que pour ce mélange, ZnMnO_3 se forme en quantité importante, mais réagit ensuite sur ZnO pour former Zn_2MnO_4 . On ne peut donc obtenir ZnMnO_3 pur à partir d'un mélange trop riche en ZnO .

III. — ÉTUDE DES SYSTÈMES Mn_2O_3 - MgO ET MnO_2 - MgO .

Analyse chimique.

Le dosage se fait par complexométrie, au moyen de l'EDTA, les deux éléments étant déterminés dans une même prise de solution.

a. Dosage global. — Il s'effectue à 40° par titrage direct au moyen d'une solution d'EDTA à pH 10 en présence de noir d'ériochrome T.

b. Dosage du magnésium. — Au point équivalent, on ajoute du fluorure de sodium [18] et un excès d'une solution titrée de manganèse. L'anion F^- détruit le complexe $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$. L'EDTA libéré complexe une partie du manganèse ajouté; cette partie correspond à la quantité de magnésium de l'échantillon. Le manganèse resté libre est dosé à son tour par l'EDTA. Wehler [19] a montré que l'anion F^- n'interfère pas dans le dosage du manganèse.

La précision est bonne pour le dosage des deux éléments : 1 % près.

1. Système Mn_2O_3 - MgO .

Une seule phase a été mise en évidence : MgMn_2O_4 , obtenue par chauffage d'un mélange équimoléculaire des deux oxydes, 48 h à 800°. Cette phase, étudiée par Biswas [17], est quadratique; paramètres : $a = 8,07 \text{ \AA}$, $c = 9,28 \text{ \AA}$. On sait que les anions O^{2-} forment un réseau

cubique faces centrées, les cations Mn^{2+} occupant les sites octaédriques et les cations Mg^{2+} les sites tétraédriques, en accord avec leur configuration électronique. La structure de cette phase est à rapprocher de celle de $ZnMn_2O_4$, dont les paramètres de la maille sont très proches.

La vitesse de formation de ces deux corps est comparable : ils apparaissent en phase forte après 10 mn de chauffage à 800° pour un mélange équimoléculaire des deux oxydes.

Sous atmosphère d'oxygène et en présence respectivement d'un excès de MgO et de ZnO , leur comportement est légèrement différent. La transformation de $MgMn_2O_4$ en Mg_2MnO_4 par réaction avec MgO et absorption d'oxygène est aisée et pratiquement achevée après 72 h de chauffage à 800°, alors que 240 h sont nécessaires pour la transformation complète de $ZnMn_2O_4$ en $ZnMnO_3$.

La phase $MgMn_2O_4$ se rapproche donc de la phase $ZnMn_2O_4$ tant par sa structure cristalline que par sa vitesse de formation et son comportement en présence d'un excès de l'oxyde MO en atmosphère d'oxygène.

2. Système MnO_2 - MgO .

En chauffant un mélange d'oxyde de magnésium et de carbonate de manganèse à 1100° pendant 5 h sous oxygène, Kasper et Christ [20] ont obtenu un composé de formule Mg_6MnO_8 , cubique, $a = 8,381 \text{ \AA}$.

Nous avons étudié ce système avec des mélanges des deux oxydes, MgO et MnO_2 , en proportions variables. Comme dans l'étude du système MnO_2 - ZnO , le mécanisme de la réaction et son rendement ont été

déterminés pour le rapport moléculaire $\frac{MgO}{MnO_2} = 4$ à 700, 800 et 900° et pour le rapport moléculaire $\frac{MgO}{MnO_2} = 8$ ou 12 à 1000°.

A. SYNTHÈSE DIRECTE.

Les analyses radiocristallographique et chimique des produits obtenus en faisant varier le rapport moléculaire $\frac{MgO}{MnO_2}$, la température de chauffage et sa durée, permettent de déceler trois phases : Mg_6MnO_8 , une phase moins riche en oxyde de magnésium et un composé intermédiaire X.

— Cette phase moins riche en oxyde de magnésium que Mg_6MnO_8 est obtenue en chauffant le mélange initial $4MgO + MnO_2$, 240 h à 800°. La méthode d'analyse décrite ci-dessus permet le dosage du manganèse et du magnésium, l'oxyde de magnésium en excès étant éliminé par une ébullition dans une solution de chlorure d'ammonium (50 g/l).

TABLEAU XXXII.

Produit analysé (mg).	MgO libre (mg).	MnO_2 analysé (mg).	MgO analysé (mg).	MnO_2 (moles).	MgO (moles).
302,4.....	98,8	105	97,7	1,20	2,42
268,1.....	86,7	93,9	87,5	1,08	2,18

Les rapports $\frac{2,48}{1,2} = 2,06$ et $\frac{2,18}{1,08} = 2,02$ sont peu différents de 2.

La séparation est bonne et le corps obtenu est Mg_2MnO_4 . La dissolution du MgO en excès est totale et le produit formé n'est pas altéré. Aucune modification n'apparaît dans les spectres de diffraction X.

— Le composé intermédiaire X est obtenu pour un rapport molaire initial $\frac{\text{MgO}}{\text{MnO}_2} > 6$:

TABLEAU XXXIII.

Rapport $\frac{\text{MgO}}{\text{MnO}_2}$.	Conditions expérimentales.	Mn_2O_3 .	MgO .	Mg_2MnO_4 .	Mg_6MnO_8 .	MgMn_2O_4 .	X.
1/3....	48 h à 800°	F	—	m	—	f	—
1.....	6 » 800	F	f=	F	—	f—	—
1.....	126 » 800	—	—	F	—	f—	—
2.....	126 » 800	—	—	F	—	f	—
3.....	126 » 800	—	m	F	—	f=	—
4.....	240 » 800	—	F	F	—	—	—
6.....	126 » 800	—	F	—	—	—	F
9.....	48 » 1000	—	F	—	—	f=	F
12.....	48 » 1000	—	F	—	F	—	—

Les conclusions suivantes se déduisent de ce tableau :

— Mg_2MnO_4 est difficile à obtenir pur à partir du mélange initial $2\text{MgO} + \text{MnO}_2$. En effet, la phase MgMn_2O_4 est encore présente dans le mélange après 126 h à 800°. L'augmentation du rapport $\frac{\text{MgO}}{\text{MnO}_2}$ favorise la formation de Mg_2MnO_4 , si ce rapport est inférieur à 6. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus lors de l'élaboration de ZnMnO_3 : cette dernière phase ne peut être obtenue pure qu'en présence d'un excès de ZnO .

— Si le rapport molaire est supérieur à 6, le composé intermédiaire X commence à se former, puis Mg_6MnO_8 apparaît. Cette phase, riche en MgO , ne peut être obtenue pour des rapports molaires inférieurs à 12. Le tableau XXXIII montre en effet que, pour un rapport égal à 9, cette phase n'apparaît pas pour un chauffage de 48 h à 1000°. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus lors de la formation de Zn_2MnO_4 , qui n'apparaît que si le rapport $\frac{\text{ZnO}}{\text{MnO}_2}$ dépasse 10 à 800° et 5 à 1000°.

Un accroissement de la proportion de bioxyde de manganèse dans le mélange initial ne permet pas d'obtenir un composé MgMnO_3 correspondant à ZnMnO_3 ou à CaMnO_3 . A cet accroissement correspondent la formation de MgMn_2O_4 en proportion importante et l'apparition de Mn_2O_3 non combiné.

— Quelques expériences effectuées au-dessous de la température de dissociation du MnO_2 n'ont donné aucun résultat, comme dans le cas des systèmes CaO-MnO_2 et ZnO-MnO_2 .

TABLEAU XXXIV.

Mg_2MnO_4 .				X.				Mg_2MnO_4 .			
d_{mes} .	d_{obs} .	I_{∞} .	hkl .	d_{mes} .	d_{obs} .	I_{∞} .	hkl .	d_{mes} .	d_{obs} .	I_{∞} .	hkl .
4,85	4,83	m ⁺	111	4,85	4,83	m ⁺	111	4,85	4,83	f ⁺	111
2,95	2,95	f	220	2,95	2,95	f	220	—	—	—	—
2,525	2,525	m	311	2,525	2,525	m	311	2,525	2,525	f	311
2,415	2,415	f	222	2,415	2,415	f	222	2,42	2,42	f	222
2,09	2,09	f	400	2,09	2,09	f	400	2,09	2,09	f	400
—	—	—	—	1,925	1,925	f	331	1,925	1,925	f ⁺	331
1,704	1,704	f	422	1,704	1,704	f	422	—	—	—	—
1,611	1,611	m	333	1,611	1,611	f ⁺	333	1,611	1,611	f	333
1,479	1,479	f	440	1,479	1,479	f	440	1,479	1,479	m ⁺	440
1,414	1,414	f	331	1,414	1,414	f	331	1,414	1,414	f ⁺	331

Étude du composé intermédiaire X.

Le tableau XXXIV donne la position des raies et leurs intensités relatives dans les spectres de diffraction de Mg_6MnO_8 , Mg_2MnO_4 et du composé X.

Le composé intermédiaire X apparaît comme une solution solide d'addition de MgO dans Mg_2MnO_4 . Nos mesures ne nous ont pas permis de mettre en évidence une variation des distances interréticulaires entre les trois spectres. On observe par contre une variation de l'intensité de certaines raies et la disparition des raies correspondant à $d = 2,95$ et $d = 1,704$ en passant de Mg_2MnO_4 à Mg_6MnO_8 . Cela peut s'expliquer par l'insertion d'atomes de magnésium dans les sites octaédriques non occupés de la structure de Mg_2MnO_4 . Ce composé, isotype de Mg_2TiO_4 , est cubique du type spinelle, paramètre : $a = 8,38 \text{ \AA}$. Le groupe spatial est $\text{FD } 3\text{-M-O}_h^7$ (S. Holgersson et A. Heulin) [21]. La densité mesurée au pycnomètre est $d = 3,63$, ce qui dénote 8 molécules par maille.

Les 3_2 atomes d'oxygène forment un réseau cubique faces centrées. Aux 3_2 intervalles octaédriques correspond une distribution de 8 ions tétravalents et de 16 ions divalents. Il y a donc 8 sites octaédriques où viendront se placer les atomes de magnésium pour donner la composition Mg_6MnO_8 .

Ces résultats sont en accord avec la structure de Mg_6MnO_8 décrite par Kasper et Christ [20] : cubique, type NaCl légèrement déformé, paramètre : $a = 8,381 \text{ \AA}$. La densité est $d = 3,71$, ce qui correspond à 4 molécules par maille. Les 3_2 atomes d'oxygène forment encore un réseau cubique faces centrées et une distribution de 4 ions tétravalents et de 24 ions divalents correspond aux 3_2 sites octaédriques.

B. RENDEMENT ET ÉTUDE DES RÉACTIONS.

On a utilisé les analyses chimique et radiocristallographique. Comme dans l'étude du système ZnO-MnO_2 , certaines précautions ont été prises pour obtenir une bonne reproductibilité des mesures : le mélange initial est le même pour toutes les expériences, l'ampoule de silice a un volume à peu près constant et est portée directement de 20° à la température fixée, le poids de l'échantillon pour chaque expérience est respectivement 260, 420 et 600 mg pour les mélanges $4\text{MgO} + \text{MnO}_2$, $8\text{MgO} + \text{MnO}_2$ et $12\text{MgO} + \text{MnO}_2$. Chaque échantillon contient 87 mg de MnO_2 comme pour l'étude précédente, qui a utilisé 500 mg du mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$.

a. Mélange $4\text{MgO} + \text{MnO}_2$.

1. $T = 700^\circ$. — La phase Mg_2MnO_4 est accompagnée de MgMn_2O_4 et de Mn_2O_3 non combiné. Le tableau XXXV donne les résultats de l'analyse chimique :

Nous appelons :

— n , nombre de molécules MgO fixées rapporté au nombre de molécules MnO_2 présentes dans le mélange;

— n' , pourcentage en molécules de Mg_2MnO_4 , considéré comme stoechiométrique, formé.

TABLEAU XXXV.

	Temps (h).							
	2.	4.	8.	12.	18.	24.	36.	48
n	0,003	0,08	0,12	0,2	0,25	0,33	0,4	0,42
n'	0,75	2,06	4	6	9	11,6	12,2	13
Mn^{IV} (%).....	51	52	54	58	61	62	62	62,5

Les courbes D_1 (fig. 9), D'_1 (fig. 10) et D''_1 (fig. 11) représentent respectivement la variation en fonction du temps de n , n' et du pourcentage de Mn^{IV} .

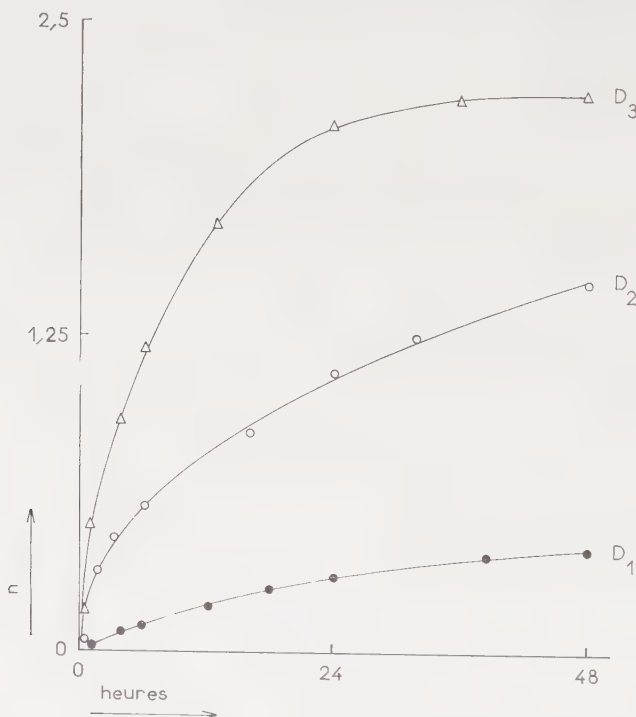


Fig. 9. — Mélange initial : $4\text{MgO} + \text{MnO}_2$. Variation de n , nombre de molécules de MgO fixées rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange à 700° (D_1), 800° (D_2) ou 900° (D_3), en fonction du temps.

Ces courbes montrent que la réaction se fait très lentement à cette température. Le rendement de la formation de Mg_2MnO_4 est très faible : à $\Delta t = 46$ h correspond $\Delta n' = 12,5$ %. Ces résultats sont

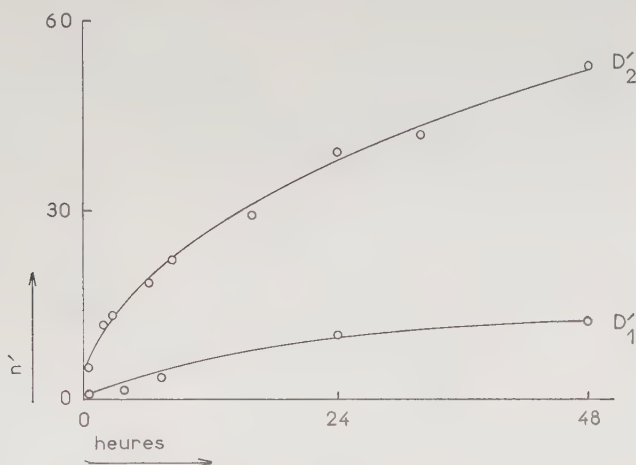


Fig. 10. — Mélange initial : $4\text{MgO} + \text{MnO}_2$.
Variation de n' , pourcentage en molécules de Mg_2MnO_4 formé,
en fonction du temps à $700^\circ (D'_1)$ ou $800^\circ (D'_2)$.

confirmés par l'analyse radiocristallographique : après 2 h de chauffage, Mg_2MnO_4 apparaît en phase faible et MgMn_2O_6 en phase très faible. La réaction est inachevée en 48 h : Mg_2MnO_4 apparaît en phase moyenne,

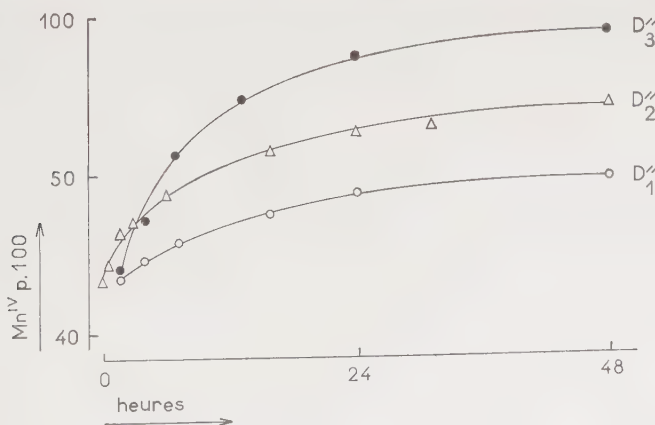


Fig. 11. — Mélange initial : $4\text{MgO} + \text{MnO}_2$. Variation du pourcentage de Mn^{IV}
dans le produit après réaction en fonction du temps à $700^\circ (D''_1)$, $800^\circ (D''_2)$
ou $900^\circ (D''_3)$.

accompagné de Mn_2O_3 en phase très forte. Cela explique la variation très faible du pourcentage de Mn^{IV} : $\Delta\text{Mn}^{\text{IV}} = 11,5\%$. Pour le même intervalle de temps, la variation de ce pourcentage est de plus de 30 % lors de l'élaboration de Ca_2MnO_4 à 650° .

2. $T = 800^\circ$. — Aux résultats des tableaux XXXVI et XXXVII correspondent les courbes D_2 (fig. 9), D'_2 (fig. 10) et D''_2 (fig. 11), représentant respectivement la variation de n , n' et du pourcentage de manganèse à la valence 4 en fonction du temps.

TABLEAU XXXVI.

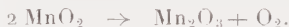
	Temps.									
	10 mn.	20 mn.	30 mn.	1 h.	1 h 30.	2 h.	3 h.	6 h.	16 h.	48 h.
n	0,2	0,3	0,34	0,38	0,4	0,43	0,43	0,58	0,86	1,15
n'	5	8	8,9	10	10,8	12,1	13,5	18	30	40
$\text{Mn}^{\text{IV}}(\%)$	49	50	52	53	54	56	57,5	62	68	76

TABLEAU XXXVII.

	Temps.						
	10 mn.	30 mn.	2 h.	6 h.	16 h.	24 h.	48 h.
Mn_2O_3	m	TF	F	m	—	—	—
MgMn_2O_4	f—	f—	f	f+	F	f	f—
Mg_2MnO_4	f+	f+	m	m+	F	F	TF

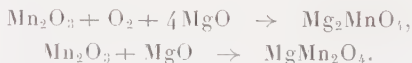
La réaction globale se fait en trois étapes, comme lors de l'élaboration de ZnMnO_3 à partir du mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$ pour la même température :

— $0 \leq t \leq 30$ mn : La réaction commence dès le début du chauffage sans période d'induction. Trois réactions ont lieu simultanément. La plus rapide est



La proportion de Mn_2O_3 dans le mélange passe par un maximum pour $t = 30$ mn et le pourcentage de Mn^{IV} est identique à celui trouvé lors de la préparation de ZnMnO_3 , à savoir 50 %.

Les deux autres réactions s'écrivent :



La première est la plus rapide. Mg_2MnO_4 est en phase moyenne et MgMn_2O_4 en phase très faible après 10 mn de chauffage.

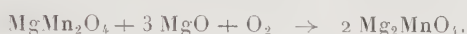
— $30 \text{ mn} < t \leq 16 \text{ h}$: D'après l'analyse radiocristallographique, le sesquioxyde Mn_2O_3 est en proportion maximale pour $t = 30$ mn; il

disparaît en 16 h de chauffage. Cet intervalle de temps correspond donc à la formation de MgMn_2O_4 et de Mg_2MnO_4 .

Entre 1 et 6 h de chauffage, les analyses chimique et radiocristallographique montrent que MgMn_2O_4 se forme en proportion importante, tandis que Mg_2MnO_4 se forme moins rapidement qu'au début de l'expérience : n' et le pourcentage de Mn^{IV} n'augmentent respectivement que de 8 et de 9 %.

Le sesquioxyde de manganèse disparaît entre 6 et 16 h. La courbe D'_2 (fig. 10) a la même allure que la courbe B'_1 (fig. 5) : les vitesses de formation de Mg_2MnO_4 et de ZnMnO_3 sont comparables.

— $t > 16$ h : Cet intervalle de temps correspond à la disparition de MgMn_2O_4 suivant



Cette réaction est relativement rapide : pour un intervalle de temps $\Delta t = 32$ h, $\Delta n' = 24$ et $\Delta \text{Mn}^{\text{IV}} = 8$.

L'analyse radiocristallographique montre que pour $t = 48$ h, MgMn_2O_4 est en phase très faible. La valeur $n = 1,44$ montre que la composition stœchiométrique n'est pas encore obtenue.

3. $T = 900^\circ$. — A cette température correspond la formation de la solution solide. Le tableau XXXVIII donne les résultats de l'analyse chimique :

TABLEAU XXXVIII.

	Temps (h).					
	2.	6.	13.	24.	36.	48.
n	0,65	1,1	1,7	2,05	2,10	2,15
$\text{Mn}^{\text{IV}} (\%)$	51	60	77	83	85	86

Des valeurs de n supérieures à 2 sont obtenues à partir de 24 h de chauffage : il y a formation de la phase Mg_2MnO_4 , puis addition de MgO pour donner la solution solide. Une expérience faite à partir de Mg_2MnO_4 en présence d'un excès de MgO , dans le rapport molaire $\frac{\text{MgO}}{\text{Mg}_2\text{MnO}_4} = 1$, à 900° montre que la réaction débute après 6 h de chauffage. Elle est inachevée en 48 h.

La comparaison des résultats obtenus pour le mélange $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$ à la même température montre que Mn_2O_3 a pratiquement disparu en 6 h dans les deux cas. Si la phase MgMn_2O_4 disparaît en 24 h, il n'en est pas de même pour ZnMn_2O_4 qui est encore en phase faible après 48 h. Il s'ensuit une grande différence dans la valeur du pourcentage

de Mn^{IV} : 86 dans le premier cas et seulement 61 dans le second. La présence d'un composé riche en MgO favorise donc l'augmentation de ce pourcentage.

a. Mélanges $8\text{MgO} + \text{MnO}_2$ et $12\text{MgO} + \text{MnO}_2$.

Ces deux mélanges ont été comparés en faisant quelques expériences à 1000° . Les résultats de l'analyse chimique sont représentés par les courbes E_2 et E_1 (fig. 12), représentant respectivement la variation de n en fonction du temps pour les mélanges de rapport molaire 8 et 12.

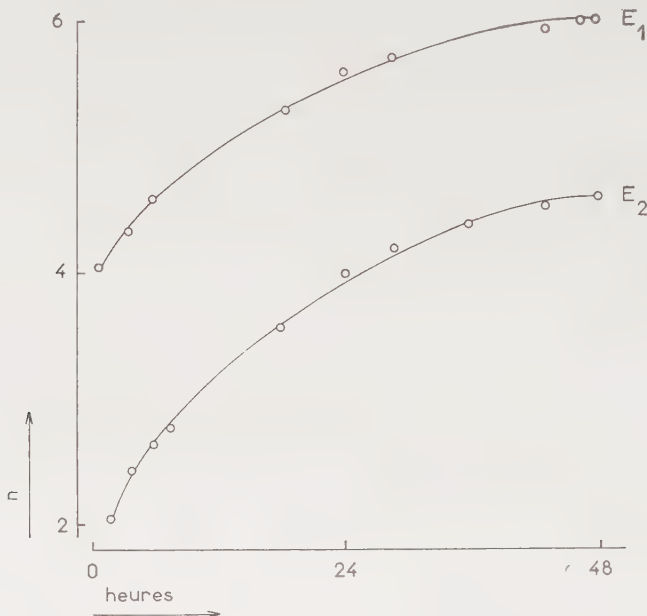


Fig. 12. — Variation de n , nombre de molécules de MgO fixées rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange $8\text{MgO} + \text{MnO}_2$ (E_2) et dans le mélange $12\text{MgO} + \text{MnO}_2$ (E_1).

L'analyse radiocristallographique montre la disparition très rapide de Mn_2O_3 . Il n'est plus décelable dans les spectres de diffraction X après 1 h de chauffage. MgMn_2O_4 qui est en phase faible après 1 h, disparaît en 16 h.

La courbe E_2 montre que la solution solide se forme en 1 h de chauffe ($n = 2$). Une expérience de 48 h est insuffisante pour que la réaction



soit complète.

Pour le rapport molaire $\frac{\text{MgO}}{\text{MnO}_2} = 12$, le composé Mg_6MnO_8 est obtenu pur en 48 h. L'insertion de MgO dans Mg_2MnO_4 est rapide, en effet pour $t = 2$ h, $n = 4$. La vitesse de la réaction diminue ensuite progressivement.

Notons enfin, dans ces deux cas, la valeur élevée du pourcentage de Mn^{IV} : le composé Mg_6MnO_8 peut être obtenu avec la composition stœchiométrique en 60 h de chauffage à cette température (1000°).

IV. — ÉTUDE DES SYSTÈMES Mn_2O_3 -CdO ET MnO_2 -CdO.

Analyse chimique.

Une prise du mélange après réaction est dissoute dans de l'acide chlorhydrique 0,12 N additionné de chlorure de sodium (100 g/l). Cette solution est passée sur une colonne de résine I. R. A. 401 forme Cl⁻ qui retient le cadmium. Le manganèse reste en solution (Kallmann, Abertin et Lin) [21]. Le cadmium est remis en solution par lavage à l'acide nitrique normal.

Le manganèse et le cadmium, ainsi séparés, sont dosés par l'EDTA.

1. Système Mn_2O_3 -CdO.

Sinha [22] montre l'existence d'un composé CdMn_2O_4 , obtenu en chauffant à l'air à 900° le mélange équimoléculaire des deux oxydes. La phase est quadratique; $a = 5,81 \text{ \AA}$, $c = 9,87 \text{ \AA}$.

Nous avons repris cette étude. Des échantillons correspondant à des rapports moléculaires $\frac{\text{Mn}_2\text{O}_3}{\text{CdO}}$ compris entre 2 et $1/4$ sont chauffés pendant 6 à 120 h à 700, 800, 900 ou 1000° à l'air ou en tube de silice scellé sous vide. Seule la phase CdMn_2O_4 s'est manifestée.

Quelques divergences existent entre notre diagramme et celui indiqué par Sinha. Le nôtre a trois raies supplémentaires : 2,85(m^+), 1,83(f^+) et 1,586(m^+).

Ces raies apparaissent toujours dans nos produits de réaction. Aucune variation des distances interréticulaires ou des intensités n'apparaît au cours des différentes expériences. Ces raies ne semblent donc pas appartenir à une autre phase. Les oxydes mis en jeu dans nos expériences ne manifestent aucune impureté (analyse chimique et analyse radio-cristallographique). De plus, les trois raies nouvelles apparaissent aussi dans le spectre de CdMn_2O_4 obtenu par pyrolyse des phases formées entre CdO et MnO_2 .

TABLEAU XXXIX.

CdMn ₂ O ₄ (Sinha).			CdMn ₂ O ₄ .			
<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>hkl.</i>	<i>d</i> _{mes.}	<i>d</i> _{calc.}	$\frac{I}{I_0}$	<i>hkl.</i>
3,15	95	112	3,15	3,15	F	112
2,90	100	200	2,90	2,90	m	200
—	—	—	2,85	2,85	m ⁺	103
2,51	100	202	2,51	2,5	F	202
2,045	25	213	2,04	2,035	f ⁻	213
1,865	65	204	1,865	1,87	f ⁺	204
—	—	—	1,83	1,83	f ⁺	310
1,72	25	312	1,72	1,716	f ⁺	312
1,66	15	303	1,66	1,664	f	303
—	—	—	1,586	1,585	m ⁺	321
1,57	100	215	1,563	1,56	F	215
1,51	30	416	1,51	1,52	f	116
1,45	35	400	1,45	1,447	f ⁺	400
1,40	10	411	1,41	1,395	f ⁻	411

La symétrie de la phase trouvée, déterminée aux abaques de Bunn, est quadratique, paramètres : $a = 5,71 \text{ \AA}$, $c = 9,70 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,699$. C'est un spinelle comme MgMn_2O_4 et ZnMn_2O_4 . On sait que les cations Cd^{2+} occupent les sites tétraédriques et les cations Mn^{3+} les sites octaédriques, en accord avec leur configuration électronique.

La vitesse de formation de CdMn_2O_4 est comparable à celle de ZnMn_2O_4 et de MgMn_2O_4 . Après 10 mn de chauffage à 800° , CdMn_2O_4 apparaît en phase forte. Sa formation est beaucoup plus rapide que celle de CaMn_2O_4 , qui n'apparaît en quantité importante qu'après 6 h à 800° .

2. Système $\text{MnO}_2\text{-CdO}$.

Nous avons identifié deux phases nouvelles : CdMnO_3 et $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}$ par union directe des deux oxydes et examiné diverses influences sur leur formation : proportions, temps, température et pression d'oxygène. Cette étude a été complétée par quelques réactions de synthèse indirecte.

A. SYNTHÈSE DIRECTE.

a. Influence de la concentration en CdO.

Les expériences suivantes ont été effectuées à 800° en 16 h (tableau XL). CdO qui subsiste est éliminé par une solution de chlorure d'ammonium à 50 g/l vers 100° . Ce traitement conserve les produits formés.

TABLEAU XL.

Rapport $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2}$.	Cd MnO_3 .	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.	$\text{Cd Mn}_2\text{O}_4$.
1/2	—	f+	F
1	—	f+	F
2	—	m	F
7	f—	f+	F

Une phase nouvelle $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ coexiste avec CdMn_2O_4 pour tous les rapports moléculaires compris entre 1/2 et 7. Pour un rapport de 7, la phase CdMnO_3 apparaît très faible. Un excès de CdO semble donc favoriser la formation d'un composé plus riche en CdO. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus avec ZnO et avec MgO : ZnMnO_3 apparaît en phase faible après 16 h de chauffage à 800° d'un mélange $\text{ZnO} + \text{MnO}_2$ et en phase moyenne si le mélange a la composition $5\text{ZnO} + \text{MnO}_2$.

b. Influence de la température.

Voici les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus pour un rapport moléculaire $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2} = 2$, après 16 h de chauffage :

TABLEAU XLI.

Température (°C).	Cd MnO_3 .	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.	$\text{Cd Mn}_2\text{O}_4$.	Mn_2O_3 .
700	—	m	f	m
800	—	m	F	—
900	f	f=	F	—

La proportion de $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ est élevée entre 700 et 800°. La phase CdMnO_3 apparaît à 900° et corrélativement $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ n'est plus décelable sur les spectres de diffraction X. Ces deux phases sont accompagnées de CdMn_2O_4 en quantité importante.

c. Influence de la durée de chauffage.

CdMn_2O_4 apparaît en phase forte dans les limites des concentrations et des températures mises en jeu. Une augmentation de la durée de chauffage fait disparaître cette phase, qui réagit avec l'oxyde de cadmium en excès et absorbe l'oxygène ambiant (tableau XLII).

TABLEAU XLII.

Rapport $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2}$.	Conditions expérimentales.	Cd MnO_3 .	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.	$\text{Cd Mn}_2\text{O}_4$.
1	120 h à 800°	f=	m+	f
2	120 » 800	f=	F	f
2	96 » 900	m	—	m

La phase CdMnO_3 apparaît très faiblement au-dessous de 900° . $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ est en phase forte et corrélativement l'intensité des raies de CdMn_2O_4 diminue; 120 h sont néanmoins insuffisantes pour faire disparaître cette phase. A 900° , $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se décompose partiellement en CdMn_2O_4 et réagit avec l'oxyde de cadmium en excès pour donner CdMnO_3 . La réaction est inachevée en 96 h.

d. Influence d'une pression d'oxygène.

L'oxygène provient de la pyrolyse de MnO_2 sans contact avec les produits de la réaction (on en prend 160 mg).

TABLEAU XLIII.

Rapport $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2}$.	Conditions expérimentales.	Cd Mn O_2 .	$\text{Cd}_2\text{ Mn}_3\text{ O}_8$.	$\text{Cd Mn}_2\text{ O}_4$.	$\text{Mn}_2\text{ O}_3$.
1/2.....	64 h à 800°	—	F	f	f
1.....	312 » 800°	f	F	f—	—
1.....	38 » 900°	—	F	f—	—
2.....	24 » 800°	—	F	—	—
2.....	96 » 900°	F	—	—	—
4.....	16 » 700°	—	m	f—	m
4.....	16 » 900°	F	—	—	—
4.....	16 » 1000°	F	—	f=	—

Les deux phases CdMnO_3 et $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ peuvent s'obtenir pures pour des durées de chauffage relativement courtes : 16 h à 900° pour CdMnO_3 et 24 h à 800° pour $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Un excès de CdO est néanmoins nécessaire pour favoriser la formation de ces phases. Après 13 jours de chauffage à 800° , la phase CdMn_2O_4 est toujours présente dans le mélange de rapport équimoléculaire. Elle disparaît pour $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2} = 2$ après 96 h à 900° , alors qu'elle est en phase moyenne si l'oxygène est exclu.

Le rendement en CdMnO_3 a été étudié pour un mélange de rapport $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2} = 4$, la durée de chauffage étant égale à 16 h. Le refroidissement est effectué par trempe dans l'eau. Le pourcentage moléculaire de CdO fixé rapporté au nombre de molécules de MnO_2 présentes dans le mélange est 33 à 800° , 75 à 900° , 62 à 1000° et 56 à 1100° . Le rendement de la réaction passe par un maximum pour 900° . Pour une température plus élevée, une partie de la phase formée se décompose en CdMn_2O_4 .

Les tableaux XLIV et XLV présentent la position des raies mesurées *d* et leurs intensités relatives dans les diagrammes de poudre de $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ et CdMnO_3 .

TABLEAU XLIV.

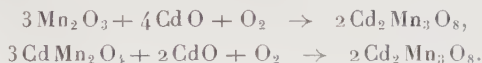
<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$
4,63....	f ⁻	2,63....	m ⁺	2,14....	f	1,885...	f	1,628...	F
4,19....	f	2,54....	f	2,095...	f ⁻	1,805...	f ⁻	1,606...	f ⁻
3,72....	f ⁺	2,52....	m ⁺	2,07....	f ⁻	1,792...	f ⁺	1,572...	f=
3,16....	F	2,46....	f	2.....	f	1,719...	f ⁺	1,545...	f
2,97....	f	2,44....	f	1,98....	f ⁺	1,70....	f ⁺	1,524...	f ⁺
2,92....	f	2,39....	f	1,965...	f ⁻	1,678...	f ⁻	1,485...	f ⁺
2,905...	f	2,30....	f ⁻	1,945...	f ⁺	1,669...	f	1,447...	f ⁺
2,87....	F	2,255...	f	1,915...	f ⁻	1,656...	f	1,425...	F
								1,407...	f

TABLEAU XLV.

<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$	<i>d.</i>	$\frac{I}{I_0}$
3,12.....	F	2,50.....	f	1,74.....	f ⁺	1,471.....	m
2,97.....	f	2,02.....	f	1,669.....	f ⁺	1,356.....	f
2,75.....	m	1,83.....	f	1,62.....	m	1,304.....	f
2,55.....	TF	1,785.....	f	1,558.....	F		

B. SYNTHÈSE INDIRECTE.

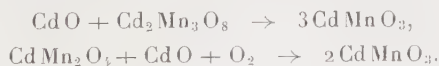
1° Les résultats précédents conduisent à penser que la formation de $Cd_2Mn_3O_8$ se fait en deux étapes :



Nous avons étudié ces deux réactions. La première débute dès 700°. En 3 h à cette température, on obtient $Cd_2Mn_3O_8$ (f⁺), $CdMn_2O_4$ (f) et Mn_2O_3 (m), après élimination de CdO en excès. La réaction est achevée en 24 h.

La seconde réaction a un rendement très faible lorsque l'oxyde de cadmium n'est pas en excès : la transformation de $CdMn_2O_4$ est lente. Cette phase est décelable sur les spectres de diffraction X après 15 jours à 800°, pour le mélange $4CdO + 3CdMn_2O_4$.

2° $CdMnO_3$, qui se forme très difficilement au-dessous de 900°, provient de deux réactions :



La première réaction ne se fait que si $Cd_2Mn_3O_8$ est accompagné d'un grand excès de CdO. Un mélange équimoléculaire $CdO + Cd_2Mn_3O_8$ chauffé en atmosphère d'oxygène, 16 h à 800°, donne $CdMn_2O_4$ en phase

forte, ce qui explique l'absence de CdMnO_3 pour des mélanges de rapport moléculaire $\frac{\text{CdO}}{\text{MnO}_2} < 2$.

La seconde réaction se fait plus rapidement à 900°. L'analyse chimique montre cependant que le pourcentage de Mn^{IV} est faible dans ce composé : des valeurs supérieures à 86 % n'ont pu être obtenues. Ce résultat est comparable à celui obtenu pour ZnMnO_3 : à savoir 88 %, et très inférieur à celui obtenu pour CaMnO_3 : 96 %.

ADDENDA.

Le tableau suivant rassemble les composés inter-oxydes obtenus dans ce travail, un astérisque indiquant les phases nouvelles :

	CaO.	ZnO.	MgO.	CdO.
	CaMn_3O_7 *	—	—	—
	—	—	—	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ *
$\text{MnO}_2 \dots$	CaMnO_3	ZnMnO_3 *	—	CdMnO_3 *
	cubique perovskite	cubique		
	$a = 7,46 \text{ \AA}$	$a = 8,35 \text{ \AA}$		
	Ca_2MnO_4	Zn_2MnO_4 *	Mg_2MnO_4 *	—
	cubique		cubique	
	$a = 8,53 \text{ \AA}$		$a = 8,38 \text{ \AA}$	
	—	—	Mg_6MnO_8	—
			cubique	
			$a = 8,38 \text{ \AA}$	
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \dots$	CaMn_2O_4 *	ZnMn_2O_4	MgMn_2O_4	CdMn_2O_4
	quadratique	quadratique	quadratique	quadratique
	$a = 5,76 \text{ \AA}$	$a = 8,10 \text{ \AA}$	$a = 8,07 \text{ \AA}$	$a = 5,71 \text{ \AA}$
	$c = 9,20 \text{ \AA}$	$c = 9,25 \text{ \AA}$	$c = 9,28 \text{ \AA}$	$c = 9,70 \text{ \AA}$
	$\frac{c}{a} = 1,59$	$\frac{c}{a} = 1,142$	$\frac{c}{a} = 1,1499$	$\frac{c}{a} = 1,699$
	CaMn_4O_7 *			

Voici par ailleurs l'ensemble des données connues pouvant servir à établir des comparaisons entre les quatre éléments métalliques considérés :

	$r_{\text{M}^{2+}}$	Distance ionique M—O.
Ca.....	1,06	2,05
Cd.....	1,03	2,37
Zn.....	0,83	1,99
Mg.....	0,78	2,05

Les remarques suivantes s'en déduisent :

— La symétrie des composés du type MMnO_3 est à rapprocher des distances ioniques et des rayons ioniques.

CaO et ZnO , qui se caractérisent par des distances ioniques très proches, donnent avec MnO_2 des composés cubiques. CdO dont la distance $\overline{\text{Cd}-\text{O}}$ est plus grande donne un composé de symétrie inférieure.

Les rayons ioniques permettent de différencier CaMnO_3 et ZnMnO_3 . En effet, si l'on considère le facteur de tolérance t :

$$t(r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Mn}^{IV}}) = r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}},$$

on a vu que $t = 0,91$ pour Ca , $t = 0,815$ pour Zn et qu'au premier correspond un composé du type perowskite et au second un composé cubique simple.

— Un seul composé du type M_6MnO_8 est rencontré : Mg_6MnO_8 obtenu par insertion de MgO dans Mg_2MnO_4 . Ca_2MnO_4 étant cubique comme Mg_2MnO_4 , l'existence d'un composé Ca_6MnO_8 pouvait être envisagée.

La distance ionique $\overline{\text{Ca}-\text{O}}$ empêche la formation d'une telle phase. En effet, Kasper et Christ [20] ont montré que dans la maille cubique de Mg_6MnO_8 , on a

$$\overline{2\text{M}-\text{O}} = 2,095 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \overline{4\text{M}-\text{O}} = 2,102 \text{ \AA}.$$

Un tel composé peut donc se concevoir avec MgO pour lequel $\overline{\text{Mg}-\text{O}} = 2,10 \text{ \AA}$ mais non avec CaO pour lequel $\overline{\text{Ca}-\text{O}} = 2,37 \text{ \AA}$.

— Les composés du type MMn_2O_4 sont tous quadratiques. On remarque qu'à Zn et Mg , dont les rayons ioniques sont très proches, correspondent deux phases de paramètres peu différents et que les phases CaMn_2O_4 et CdMn_2O_4 , dont les paramètres sont différents des deux phases précédentes, sont caractérisées par un rapport $\frac{c}{a}$ plus élevé.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Ce travail concerne l'étude de quelques réactions dans l'état solide entre le sesquioxyde Mn_2O_3 ou le bioxyde MnO_2 et les oxydes de calcium, zinc, magnésium ou cadmium. La méthode d'expérimentation utilisée repose sur l'identification radiocristallographique et l'analyse chimique des produits obtenus. Les mélanges mis en jeu ont une composition fixée. Ils sont portés à la température voulue en tube de silice scellé sous vide.

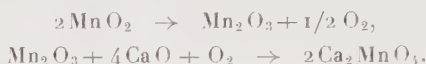
1. Système avec CaO .

Cinq phases sont observées : Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 , CaMn_3O_7 , CaMn_2O_4 et CaMn_4O_7 . Ces deux dernières sont préparées par chauffage à 800°

d'un mélange de Mn_2O_3 et de CaO . CaMn_2O_4 est obtenu pur après 24 h de chauffage. CaMn_3O_7 n'a pas pu être isolé; cette phase est accompagnée de CaMn_2O_4 en phase faible après un chauffage de 24 h du mélange $2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$.

Les phases Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 et CaMn_3O_7 sont obtenues par synthèse directe après respectivement 6, 16 et 48 h de chauffage à 800° . La présence du sesquioxyde Mn_2O_3 dans les spectres de diffraction X nous a conduit à étudier les réactions qui produisent ces phases :

— Ca_2MnO_4 apparaît accompagné de Mn_2O_3 et de CaO après 5 mn de chauffage à 800° . La formation de cette phase se fait donc vraisemblablement en deux étapes :



La synthèse indirecte de Ca_2MnO_4 à partir de Mn_2O_3 est achevée en 16 h à 800° . CaMn_2O_4 , qui pouvait se concevoir comme intermédiaire, n'est pas décelable par diffraction X. Il n'en est pas de même dans les systèmes MnO_2 - ZnO et MnO_2 - MgO . ZnMn_2O_4 et MgMn_2O_4 apparaissent alors tout d'abord puis disparaissent, formant ZnMnO_3 et Mg_2MnO_4 par réaction.

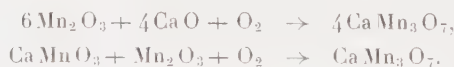
— CaMnO_3 apparaît accompagné de Ca_2MnO_4 et de CaMn_3O_7 à 800° si la durée de chauffage est insuffisante. Après 16 h, les deux derniers réagissent mutuellement avec CaO pour donner CaMnO_3 :



Cette réaction ne suffit pas pour expliquer la proportion de CaMnO_3 trouvée. Il est nécessaire d'admettre aussi la formation de CaMnO_3 à partir de Mn_2O_3 :



— CaMn_3O_7 provient aussi de deux réactions :



Les composés Ca_2MnO_4 , CaMnO_3 et CaMn_3O_7 , qui correspondent à Mn^{IV} , présentent un spectre de rayons X immuable; cependant, ils sont plus ou moins déficients en oxygène. Nous avons cherché à y remédier. L'utilisation d'une atmosphère d'oxygène, réalisée par un dispositif expérimental très simple, a donné des résultats très appréciables. Si la déficience en oxygène est rapportée au pourcentage de Mn^{IV} , on peut ainsi élever ce dernier de 78 à 98 pour Ca_2MnO_4 par exemple.

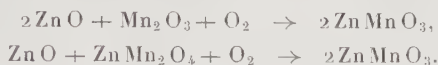
Cette étude a été complétée par des mesures magnétiques. Le moment magnétique des phases CaMnO_3 et Ca_2MnO_4 diminue avec le pourcentage de Mn^{IV} .

2. Système avec ZnO .

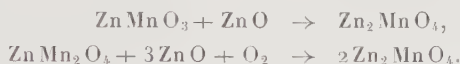
Trois phases seulement se sont manifestées : ZnMn_2O_4 , ZnMnO_3 et Zn_2MnO_4 . Elles correspondent à trois des cinq phases données par CaO . Les deux dernières sont nouvelles.

Par synthèse directe, ZnMnO_3 et Zn_2MnO_4 sont obtenus purs, après 240 h à 800° à partir d'un mélange $5 \text{ ZnO} + \text{MnO}_2$ pour ZnMnO_3 et après 16 h à 1000° à partir d'un mélange $10 \text{ ZnO} + \text{MnO}_2$ pour Zn_2MnO_4 .

ZnMnO_3 provient de deux réactions :



Zn_2MnO_4 paraît résulter aussi de deux réactions :

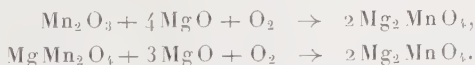


ZnMn_2O_4 — contrairement à CaMn_2O_4 — se forme à partir de MnO_2 et non pas seulement à partir de Mn_2O_3 .

3. Système avec MgO .

Il révèle l'existence de trois phases cristallines individualisées : MgMn_2O_4 , Mg_2MnO_4 et Mg_6MnO_8 . Les deux premières seules ont leurs correspondantes avec CaO et avec ZnO . Mg_2MnO_4 est nouveau. De plus, Mg_2MnO_4 donne une solution solide avec MgO , non connue jusqu'alors. Cette solution solide s'explique par insertion d'atomes de magnésium dans les sites octaédriques non occupés de Mg_2MnO_4 . Ce composé est cubique, du type spinelle, $a = 8,38 \text{ \AA}$, avec 8 molécules par maille. La magnésie s'y insère jusqu'à donner une solution solide limite correspondant à Mg_6MnO_8 . Les cristaux restent cubiques, avec fixité du paramètre, mais la maille finit par ne contenir que 4 molécules.

Mg_2MnO_4 provient de deux réactions :

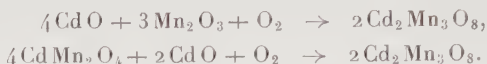


4. Système avec CdO .

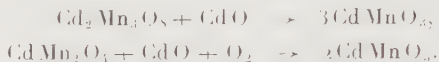
Les phases $\text{MO-Mn}_2\text{O}_3$ (CdMn_2O_4) et MO-MnO_2 (CdMnO_3) se retrouvent. Une phase qui n'a pas de correspondance avec CaO , ZnO ou MgO se manifeste ici : $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Elle n'était pas connue, ainsi que CdMnO_3 .

La synthèse directe de ces deux dernières phases est compliquée : CdMn_2O_4 se forme très rapidement. De l'oxygène provenant de la pyrolyse de MnO_2 permet d'obtenir CdMnO_3 et $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ purs après respectivement 96 h à 900° et 24 h à 800° à partir du mélange $2\text{CdO} + \text{MnO}_2$.

$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ provient de deux réactions :



Mais une élévation de température au-dessus de 900° le transforme en CdMnO_3 :



Ce travail identifie au total 14 combinaisons formées par réaction dans l'état solide à partir de MnO_2 et de CaO , ZnO , MgO ou CdO . Huit sont nouvelles.

Cinq dérivent de Mn_2O_3 , formé par dissociation de MnO_2 . Nous n'avons pas observé de variation dans leur composition, alors que les neuf combinaisons dérivant de MnO_2 présentent une déficience en oxygène; cette déficience varie notablement avec les conditions de leur préparation.

Une solution solide d'insertion, non encore signalée, est formée à partir de Mg_2MnO_4 , par addition de MgO . Sa limite s'identifie avec la phase Mg_6MnO_8 .

La comparaison des résultats obtenus permet de distinguer les éléments Ca , Zn , Cd et Mg . Un seul type se retrouve pour les quatre éléments : MMn_2O_4 . Le calcium se distingue en donnant cinq composés, alors que les autres éléments n'en donnent que trois, deux sont communs à Zn et à Cd , un seul est commun à Cd et à Mg .

	CaO .	ZnO .	MgO .	CdO .
	CaMn_3O_7	—	—	—
	—	—	—	$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$
$\text{MnO}_2, \dots\dots\dots$	CaMnO_3	ZnMnO_3	—	CdMnO_3
	Ca_2MnO_4	Zn_2MnO_4	Mg_2MnO_4	—
	—	—	Mg_6MnO_8	—
$\text{Mn}_2\text{O}_3, \dots\dots\dots$	CaMn_2O_4	ZnMn_2O_4	MgMn_2O_4	CdMn_2O_4
	CaMn_4O_7	—	—	—

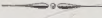
L'examen des données utilisables pour l'explication des possibilités de formation de groupements atomiques : distance ionique $\overline{\text{M—O}}$, rayon $r_{\text{M}^{++}}$, s'accordent d'une manière assez satisfaisante avec les résultats expérimentaux obtenus.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. DUBOIS, *Ann. Chim.*, 11^e série, n° 5, 1936, p. 444.
- [2] FEITKNECHT et MARTI, *Helv. Chim. Acta*, t. 28, 1945, p. 129.
- [3] A. B. BYSTROM, *Acta Chem. Scan.*, n° 3, 1949, p. 163.
- [4] G. SCHWARZENBACH et W. BIEDERMANN, *Chimica*, n° 2, 1948, p. 56.
- [5] J. KÖRBL et R. PRIBIL, *Chem. Lity*, t. 51, 1957, p. 1804.
- [6] ZHUZAVELEV, *Tsement.*, t. 5, n° 7, 1938, p. 43-45.
- [7] RISLER, *Bull. Soc. Chim.*, t. 30, n° 2, 1878, p. 110.
- [8] G. ROUSSEAU, *C. R. Acad. Sc.*, t. 101, 1885, p. 167.
- [9] G. ROUSSEAU, *C. R. Acad. Sc.*, t. 102, 1886, p. 425.
- [10] DUFAU, *Ann. Chim. Phys.*, t. 12, n° 7, 1897, p. 275.
- [11] E. O. WOLLAM et W. C. KÆHLER, *Phys. Rev.*, t. 100, 1955, p. 515-563.
- [12] RUDDLESDEN et POPPER, *Act. Cryst.*, t. 10, 1957, p. 538-539.
- [13] V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII-VIII, 1927-1928.
- [14] MEGAW, *Trans. Faraday Soc.*, A, vol. 42, 1946, p. 224.
- [15] J. B. GOODENOUGH et R. L. LOEB, *Phys. Rev.*, t. 98, 1955, p. 398.
- [16] J. B. GOODENOUGH et R. L. LOEB, *Phys. Rev.*, t. 100, 1955, p. 564-573.
- [17] A. B. BISWAS, *Act. Cryst.*, t. 10, 1957, p. 439.
- [18] W. SCRIBNER, *Anal. Chem.*, t. 31, 1959, p. 273.
- [19] WEHLER, *Z. Anal. Chem.*, t. 154, 1956, p. 122.
- [20] L. KASPER et C. L. CHRIST, *J. Chem. phys.*, t. 21, 1953, p. 1897.
- [21] S. HOLGERSSON et A. HEULIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 198, 1931, p. 71.
- [22] KALLMANN, ABERTIN et LIN., *Anal. Chem.*, t. 30, 1958, p. 1846.
- [23] A. P. B. SINHA, *Z. Krist.*, t. 109, 1957, p. 410-421.
- [24] A. CHRÉTIEN et H. TOUSSAINT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 251, 1960, p. 2967.

(Manuscrit reçu le 20 octobre 1963.)

DEUXIÈME THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



**Application de la mesure
des constantes diélectriques à la Chimie minérale**

Vu et approuvé :

Paris, le 9 janvier 1964.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Jean ROCHE.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Quai des Grands-Augustins, 55.

165330-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1649.

Imprimé en France.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Quai des Grands-Augustins, 55.

165 330-64

Dépôt légal, Imprimeur, 1964, n° 1649.

Imprimé en France.